# LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

## LE RADIUM

### PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES, ANTIFERROMAGNÉTISME ET FERROMAGNÉTISME DE MnAu.

Par André J. P. MEYER et PIERRE TAGLANG, Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.

Sommaire. — L'aimantation du composé défini  ${\rm MnAu_2}$  présente des caractères remarquables qui n'avaient jamais été rencontrés dans un métal ou un alliage. Au-dessous de 90° C, dans les champs inférieurs à 10 000 Oe ses propriétés sont celles d'un antiferromagnétique : coefficient d'aimantation indépendant du champ et peu variable avec la température et effet magnétocalorique inverse. Par simple accroissement du champ au-dessus d'un certain champ-seuil, la substance prend un état qui possède les caractères essentiels du ferromagnétisme, à savoir : une aimantation spontanée, mise en évidence par un phénomène magnétocalorique normal et une saturation dont

l'approche se fait en  $\frac{1}{H^2}$ . Le champ seuil provoquant le passage de l'un des régimes d'aimantation à

l'autre dépend de la température. Il est voisin de 10 000 Oe à 100 °K. Au-dessus de 90 °C l'alliage est paramagnétique et obéit à une loi de Curie-Weiss.

On interprète les résultats en supposant que MnAu<sub>2</sub> est un antiferromagnétique à faible champ moléculaire entre sous-réseaux dont le point de Néel se situe à 90° C; au-dessous de cette température le champ extérieur seuil annule l'effet de ce champ moléculaire et découple les porteurs de moment primitivement antiparallèles ; un champ plus élevé oriente progressivement les porteurs de moment dans sa direction vers une saturation. Des résultats on déduit un coefficient de champ moléculaire négatif entre sous réseaux d'environ 1000 par gramme et un moment à saturation de 3,49 µB par atome de manganèse.

Une récente théorie de Néel, consacrée primitivement aux propriétés magnétiques des chlorures

anhydres de la famille du fer, s'adapte de façon satisfaisante au cas de MnAu2.

I. — Introduction. — Lors d'une nouvelle étude métallographique approfondie du système des alliages or-manganèse, Raub, Zwicker et Baur [1] ont mis en évidence l'existence du composé défini MuAu<sub>2</sub> qu'ils signalèrent comme ferromagnétique. Ce travail a permis de limiter à ce composé notre étude déjà en cours des propriétés magnétiques des alliages de compositions voisines qui a l'exception de MnAu<sub>2</sub> sont hétérogènes de 25 à 47 % at. de Mn.

La structure de MnAu<sub>2</sub> n'a pu être indiquée avec certitude. Dans le diagramme de diffraction [1] figurent des lignes principales qui correspondraient à une structure cubique centrée ou à faces centrées, à déformation quadratique ; cependant un certain nombre de lignes de plus faible intensité n'ont pu être indicées. La maille du cube centré quadratique aurait pour paramètres : a = 3,360 Å et c/a = 0.87.

L'alliage qui fait l'objet de cette étude a été préparé par fusion au four à induction sous atmosphère d'argon purifié, à partir de manganèse distillé et d'or pur. Comme MnAu<sub>2</sub> se forme à 730° C par réaction péritectique on a fait subir à l'alliage,

après fusion, le traitement thermique suivant, inspiré du diagramme déjà cité des alliages Mn-Au: 1º trempe à partir de l'état liquide dans une atmosphère d'argon; 2º chauffe rapide sous vide à 900° C suivie d'une trempe dans l'huile. 3°) chauffe rapide à 690° C, recuit de 72 heures à cette température suivi de trempe dans l'huile. Après polissage et attaque on a pu vérifier que l'alliage est de structure homogène. Dans le culot a été taillé un ellipsoïde de 8 mm de long et 4 mm de diamètre sur lequel on a effectué les mesures.

II. — Étude de l'aimantation [2]. — L'aimantation de MnAu, a été mesurée à différentes températures dans des champs allant jusqu'à 28 000 Oe. Les mesures à basses températures ont été faites par la méthode d'extraction avec l'appareil déjà décrit [3] A haute température on a utilisé un petit four solidaire de la tige d'extraction, à l'intérieur duquel se trouve la substance étudiée. La température est mesurée avec un couple BTE-CTE introduit dans un trou percé suivant le grand axe, de l'ellipsoïde. Une circulation d'eau à débit constant, extérieure au four, complète le dispositif.

1º EN FONCTION DU CHAMP. — Sur la figure 1 on lit la variation de l'aimantation par gramme de MnAu<sub>2</sub> en fonction du champ pour différentes températures. Au-dessus de 90 °C (exemple 383 °K) l'aimantation est proportionnelle au champ, la

susceptibilité  $\chi$  est indépendante du champ :  $MnAu_2$  se comporte à ces températures comme un paramagnétique. Par contre, pour des températures inférieures à 90 °C la susceptibilité devient fonction du champ. A champ croissant on peut dis-

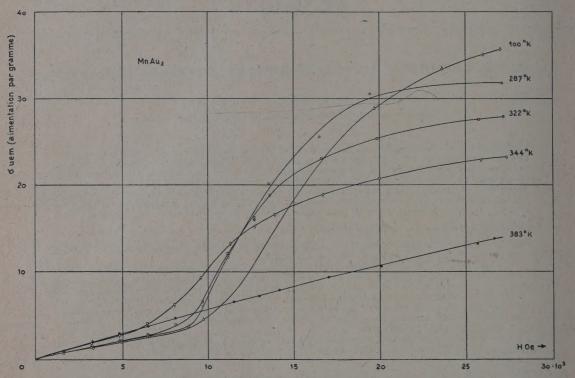


Fig. 1. — Aimantation de MnAu, en fonction du champ à différentes températures.

tinguer trois régions différentes: a) Pour des champs de l'ordre de quelques milliers d'Oe, l'aimantation est faible et sensiblement proportionnelle au champ : on peut définir une susceptibilité initiale indépendante du champ et faiblement variable avec la température (fig. 3, tableau I). b) Pour des champs de l'ordre de 7 000 à 10 000 Oe l'aimantation croît rapidement avec le champ appliqué. La susceptibilité portée en fonction du champ croît puis passe par un maximum, variable avec la température (fig. 4). c) Pour des champs supérieurs à cette zone de transition  $(H > 15\ 000\ \text{Oe})$  l'aimantation tend vers une saturation. L'approche à la saturation est linéaire en  $\frac{1}{H^2}$ , b étant variable avec la température (fig. 5, tableau I).

Les courbes d'aimantation sont réversibles : même après aimantation dans un champ de 28 000 Oe on ne trouve aucune aimantation rémanente.

### TABLEAU I

$T$ $\circ$ $K$	χinit104	b.10-8	σ <sub>00</sub> u. e. m.
			-
100	3,76	1,28	43,3
141	3,76	1,21	42,9
173	3,76	1,13	42,4
200	3,76	1,08	41,7
224	3,76	1,02	40,8
245	3,76	0,96	39,6
287	3,76	0,73	35,2
297	3,76	0,82	35,5
305	3,76	0,72	33,3
322	4,00	0,68	30,7
344	4.89	0.77	26.0

2º En fonction de la température. — La figure 2 montre la variation de l'aimantation de MnAu<sub>2</sub> en fonction de la température pour différents champs. Toutes les courbes passent par un maximum; celui-ci est très marqué pour les champs inférieurs à 10 000 Oe : les courbes sont analogues à celles d'un antiferromagnétique près de son point de transition. Dans les champs les plus forts

le maximum de l'aimantation est moins marqué. La température de ce maximum qui se situe à 90 °C pour les champs inférieurs à 2 000 Oe se déplace vers des températures plus basses lorsqu'on augmente le champ (points  $\left(\frac{\delta \sigma}{\delta T}\right)_H = 0$  de la fig.13). Aux températures supérieures à 90 °C, l'aimantation

diminue progressivement sur un intervalle de température dont l'importance est fonction du champ (environ 100° pour 28 000 Oe). Du côté des basses températures l'aimantation est presque constante pour les champs de l'ordre de quelques milliers d'Oe.

La susceptibilité initiale de MnAu2 qui est

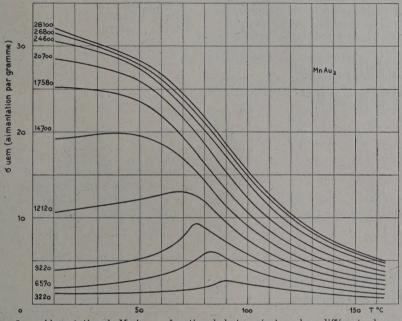


Fig. 2. — Aimantation de MnAu<sub>2</sub> en fonction de la température dans différents champs.

indépendante du champ a été mesurée dans des champs allant jusqu'à 5 000 Oe (fig. 3). Entre

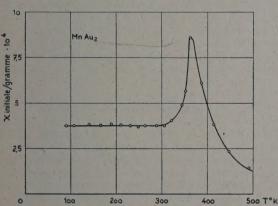


Fig. 3. — Susceptibilité initiale de MnAu<sub>2</sub> en fonction de la température.

91 °K et 300 °K la susceptibilité initiale est constante; elle passe par un maximum marqué à 90 °C; au-dessus de cette température la susceptibilité

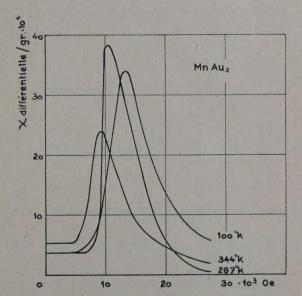


Fig. 4. — Susceptibilité différentielle de MnAu<sub>2</sub> en fonction du champ à diverses températures.

devient complètement indépendante du champ et décroît rapidement avec la température. Cette courbe rappelle celle des antiferromagnétiques aux alentours de leur point de transition.

Les variations de  $\sigma$  et  $\chi$  initiale en fonction de T sont réversibles et indépendantes des traitements magnétiques de l'échantillon.

 $3^{\rm o}$  Moment a saturation. — Des mesures précédentes on peut déduire une valeur approchée de la saturation absolue en admettant pour la loi d'approche jusque dans les champs infinis une extrapolation en  $\frac{1}{H^2}$ ; dans le domaine de champ exploré proche de la saturation les points expérimentaux suivent cette loi (fig. 5): toutefois on ne

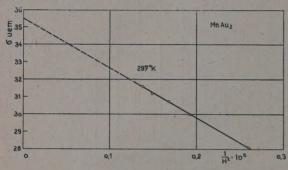


Fig. 5. — Aimantation de MnAu<sub>2</sub> portée en fonction de  $\frac{1}{H^2}$ .

Extrapolation vers  $\sigma_{\infty}$ .

sait pas si cette approche en  $\frac{1}{H^2}$  n'est pas suivie dans des champs plus élevés par une approche en  $\frac{1}{H}$  comme pour les ferromagnétiques usuels ce qui

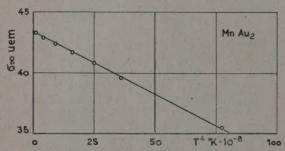


Fig. 6. — Aimantation de MnAu<sub>2</sub> portée en fonction de  $T^4$ . Extrapolation vers  $\sigma_0$ .

modifierait les valeurs extrapolées de  $\sigma_{\infty}$ . La figure 6 représente l'extrapolation en fonction de la température des valeurs de  $\sigma_{\infty}$  vers 0 °K; les points expérimentaux portés en fonction de  $T^4$  sont situés sur une droite d'équation:

$$\sigma_{\infty,T^{\circ}K} = \sigma_{\infty,0^{\circ}K} (1 - BT^4)$$

où  $B = 2,36.10^{-11}$  et  $\sigma_{\infty,0}$  K = 43,35 u. e. m.

Pour les ferromagnétiques usuels la loi est de la forme  $\sigma_{\infty,T} = \sigma_{\infty,0}$  (1 —  $AT^2$ ). Le moment absolu calculé est de 3,49  $\mu_{\rm B}$  pour l'atome de manganèse. On remarque que ce moment est à peu de chose près celui du manganèse dans presque toutes ses combinaisons ferromagnétiques.

4) ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE. — M<sup>11e</sup> A. Serres a effectué les mesures de χ à hautes températures dans un champ de 5 400 Oe. La courbe de la figure 7

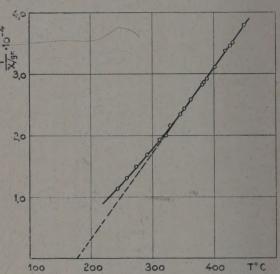


Fig. 7. — 1/x en fonction de la température, au-dessus du point de transition.

représente la variation de  $1/\chi$  en fonction de T: à haute température les points se placent sensiblement sur une droite qui s'extrapole vers  $\Theta_{\mathbf{p}}=178$  °C; sa pente définit une constante de Curie spécifique  $C=7,12.10^{-3}$  qui correspond pour l'atome de Mn à un moment paramagnétique de  $5,05~\mu_{\rm B}$ . Près du point de transition à 90 °C la courbe présente une forte convexité vers l'axe des températures.

III. — Mesures thermiques. — Les mesures précédentes indiquent que MnAu<sub>2</sub> doit présenter un point de transition vers 90 °C. L'anomalie thermique accompagnant cette transition a été relevée par analysé thermique différentielle de l'alliage par rapport au cuivre. Les mesures ont été faites sur des cylindres de 4 mm de diamètre et 6 mm de long; celui de MnAu<sub>2</sub> a été taillé dans le même culot que l'ellipsoīde. L'expérience a été faite, l'échantillon se trouvant dans différents champs. Les courbes relevées sont reproduites sur la figure 8. Pour un champ nul on constate l'existence d'une variation de la chaleur spécifique caractéristique d'une transition du 2° ordre. L'impor-

tance de l'anomalie s'estompe à champs croissants à mesure que l'aimantation est plus importante de part et d'autre de la température critique. Par

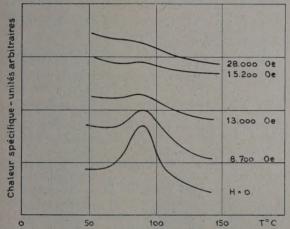


Fig. 8. — Mesures thermiques différentielles dans différents champs de l'anomalie de la chaleur spécifique au point de transition.

contre la température de l'anomalie  $T_{\rm e}$  ne varie pas quel que soit le champ appliqué : elle se situe à 90 °C.

IV. — Effet magnétocalorique. — En se basant sur l'ensemble des données précédentes on peut admettre que MnAu<sub>2</sub> est un antiferromagnétique à faible champ moléculaire entre sous-réseaux, dont le point de Néel se situe à 90° C. Les courbes d'aimantation peuvent alors s'interpréter en supposant qu'un champ extérieur de valeur déterminée pour chaque température annule l'action du faible champ moléculaire et oriente les porteurs de moment dans sa direction vers une saturation.

Cette hypothèse est étayée par le fait que les mesures d'aimantation ne permettent pas de constater l'existence d'une aimantation rémanente quel que soit le champ maximum appliqué : les aimantations relevées dans les champs faibles qui sont toutes réversibles sont probablement des aimantations vraies au sens thermodynamique du terme. En effet si MnAu<sub>2</sub> était un ferromagnétique polycristallin très dur, la partie ascendante des courbes d'aimantation en fonction du champ correspondrait à un phénomène de déplacement de parois, qui ne manquerait pas de se signaler par l'existence d'une aimantation rémanente. Si la courbe expérimentale  $\sigma = f(T)$  représente des aimantations vraies, le quotient  $\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial T} \end{pmatrix}_{\mathbb{H}}$  doit être

positif au-dessous de la température du maximum de l'aimantation et négatif au-dessus ; or ce quotient figure dans l'équation différentielle de l'effet

magnétocalorique [4]:

$$\mathrm{d}T = -\frac{T}{C_{\mathrm{H}}} \frac{\mathrm{d}\,\sigma}{\mathrm{d}T} \,\mathrm{d}H \; ;$$

il en suit que  $\frac{d}{dH}$  doit changer de signe à la température qui correspond pour un champ donné au maximum de l'aimantation.

Les mesures [5] ont été faites par désaimantation adiabatique sur l'ellipsoïde ayant servi aux mesures d'aimantation ; le couple sert alternativement à la mesure de la température de l'échantillon et à la mesure de la variation de température  $\Delta T$  produite par désaimantation adiabatique ; celle-ci est obtenue par extraction de l'ellipsoïde d'un champ constant ; le dispositif d'extraction et de chauffage est similaire à celui utilisé pour les mesures d'aimantation.

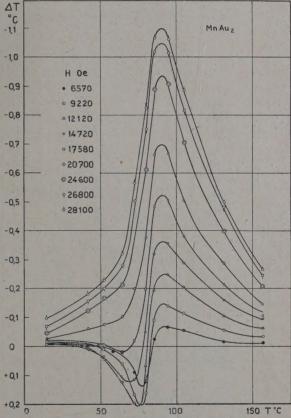


Fig. 9. — Effet magnétocalorique de  $\operatorname{MnAu}_2$  mesurée par désaimantation adiabatique :  $\Delta T$  est portée en fonction de la température pour différents champs. Effets inverse et normal.

La figure 9 montre les variations de  $\Delta T$ , en fonction de la température pour différents champs constants. Dans les champs faibles pour lesquels le

maximum d'aimantation  $\left(\frac{\delta \sigma}{\delta T}\right)_{\rm H} = 0$  est bien marqué (fig. 2), on observe un phénomène magnétocalorique inverse dans la zone de températures où est positif; par désaimantation adiabatique la température de MnAu<sub>2</sub> s'élève. A température croissante cet effet passe par un maximum pour chaque champ puis diminue brusquement : l'effet devient normal dès qu'on atteint la zone de température où  $\left(\frac{\delta \sigma}{\delta T}\right)_{\mathbf{H}}$  est négatif (par désaimantation la température s'abaisse) puis passe par un maximum très marqué à 90° C, température qui est indépendante du champ. Dans les champs supérieurs à 20 000 Oe l'effet magnétocalorique est toujours normal dans le domaine de température exploré: les courbes sont similaires à celles relevées pour les ferromagnétiques usuels [4].

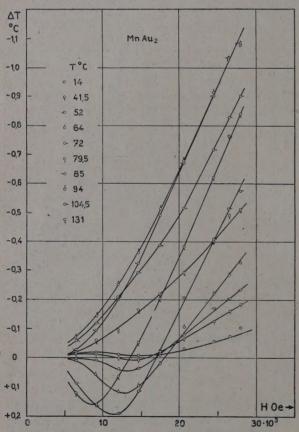


Fig. 10. — Effet magnétocalorique de  $MnAu_2$ :  $\Delta T$  est porté en fonction du champ pour différentes températures.

Les courbes de la figure 10 représentent  $\Delta T$  en fonction du champ à différentes températures constantes. Aux températures inférieures à  $T_c$ , la

pente des courbes est d'abord positive ;  $\Delta T$  passe ensuite par un maximum où  $\frac{\mathrm{d}\,T}{\mathrm{d}H}=0$ ; puis la pente devient négative. Qualitativement les variations de  $\frac{\mathrm{d}\,T}{\mathrm{d}H}$  sont en bon accord avec celles de  $\frac{\mathrm{d}\,\sigma}{\mathrm{d}H}$  des courbes de la figure 1.

Dans la figure 13 sont portés: 1º les champs, pour lesquels  $\frac{dT}{dH} = 0$ , en fonction de la tempéra-

ture,  $2^{\circ}$  les températures où  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}} = 0$ , en fonction du champ (points pris sur les courbes de la fig. 2). Les deux catégories de points se placent sur une même courbe.

Les mesures de désaimantation adiabatique sont donc en bon accord avec les variations de l'aimantation en fonction de la température. Cette concordance permet de conclure: 1º que, effectivement, les aimantations observées de MnAu<sub>2</sub> sont des aimantations vraies, 2º que les

coefficients  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$  positifs relevés sur les courbes  $\sigma = f(T)$  dénotent un antiferromagnétisme dans MnAu<sub>2</sub>.

Les mesures de l'effet magnétocalorique dans les champs élevés où  $\mathrm{MnAu}_2$  tend vers une saturation permettent de définir à chaque température une aimantation spontanée [4] si sous ce terme on comprend l'aimantation par porteur de moment mesurée dans un champ nul. Dans la figure 11 les élévations de température  $\Delta T$  sont portées en fonction de  $\sigma^2$ . L'extrapolation vers  $\Delta T=0$  fournit  $\sigma^2$  spontanée :

TABLEAU II						
$H_{ m seuil}$	ospont.	n				
_	-					
10 600	43,3	490				
9 200	31,1	590				
8 950	25,5	700				
7 250	19,5	750				
	H <sub>seuil</sub> 10 600 9 200 8 950	H <sub>seuil</sub> σ <sub>spont</sub> .  10 600 43,3 9 200 31,1 8 950 25,5				

V. — Magnétisme de MnAu<sub>2</sub>. — Les mesures précédentes permettent de justifier l'hypothèse de travail émise sous IV et de la préciser.

1º Dans les champs faibles, inférieurs au champ seuil qui est de l'ordre de 10000 Oe,  $MnAu_2$  se comporte comme un antiferromagnétique : en effet, aux basses températures, la susceptibilité est indépendante de la température et du champ et l'effet magnétocalorique est inverse dans la zone de température où  $\chi$  croît.

Admettons que la structure magnétique de  $\operatorname{MnAu}_2$  se décompose de façon classique [6] en deux sous-réseaux A et B d'aimantations opposées  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$ , d'intensité égale à  $\frac{\sigma}{2}$ ; les interactions

d'échange peuvent alors être représentées par deux champs moléculaires  $\overrightarrow{H_{\rm A}}$  et  $\overrightarrow{H_{\rm B}}$  agissant respectivement sur les sous-réseaux A et B :

$$\overrightarrow{H_{A}} = -n' \xrightarrow{\sigma_{A}} -n \xrightarrow{\sigma_{B}}; \qquad \overrightarrow{H_{B}} = -n' \xrightarrow{\sigma_{B}} -n \xrightarrow{\sigma_{A}}$$

où n > 0 est le coefficient de champ moléculaire agissant entre les réseaux A et B et n' celui du champ moléculaire agissant à l'intérieur des sous-réseaux. n' se calcule d'après les mesures de susceptibilité à haute température où on a :

$$\chi=rac{C}{T-\Theta}$$
 avec  $\Theta=-rac{1}{2}\left(n+n'\right)\,C,$  d'où  $n'=-\left(rac{2\Theta}{C}+n
ight)$ 

tandis que n se déduit à partir de la susceptibilité  $\chi_0$  à basse température :  $n = \frac{2}{3\chi_0}$  [7], si  $\frac{n'}{n}$ 

est grand, condition qui se vérifie. En effet on obtient par gramme: n'=-129000 et n=1800, d'où on déduit que les interactions entre sous-réseaux sont négatives et faibles, tandis que celles à l'intérieur de chacun des sous-réseaux sont positives et fortes. Notons qu'étant donnée la faible valeur de n la méthode utilisée pour son calcul ne peut être qu'approximative puisque dans le modèle utilisé on néglige en dehors des énergies d'interaction toutes les autres énergies présentes et notamment l'énergie d'anisotropie.

2º Un champ plus intense découple les porteurs de moments primitivement antiparallèles : c'est la région des courbes  $\sigma = f(H)$  où  $\sigma$  et  $\chi$  se mettent subitement à croître. La valeur de ce champ seuil  $H_{\rm s}$  est fonction de la température (tableau II, fig. 13) : l'effet magnétocalorique y devient inverse (fig. 10 et 11). C'est le champ qu'il faut appliquer pour contrer l'action du champ molécu-

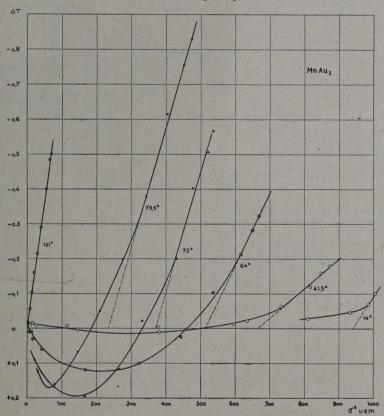


Fig. 11. — Effet magnétocalorique :  $\Delta T$  porté en fonction de  $\sigma^2$  pour différentes températures, Extrapolations de  $\sigma^2$  spontanée.

laire négatif entre sous-réseaux  $H_{\rm s}=rac{n\sigma}{2}$ 

Connaissant  $\frac{\sigma}{2}$  on trouve pour n des nombres compris entre 490 et 750, donc du même ordre de

grandeur que le nombre calculé à partir de la susceptibilité initiale à basse température (tableau II). Le coefficient n croît en fonction de la température lorsqu'on se rapproche de  $T_c$ . A ce calcul s'applique encore la remarque déjà faite au paragraphe précédent.

JOURNAL DE PHYSIQUE

3º Le champ extérieur continuant à croître les porteurs de moment sont finalement tous découplés puis progressivement tournés dans sa direction : c'est l'approche vers une saturation en  $\frac{1}{H^2}$ . De l'antiferromagnétisme on a passé à un ferromagnétisme induit par le champ extérieur.

magnétisme induit par le champ extérieur. On peut définir à chaque température comme

On peut définir à chaque température comme pour les ferromagnétiques une aimantation spontanée  $\sigma_{sp}$ , si sous ce terme on comprend l'aimantation par porteur de moment dans un champ nul.

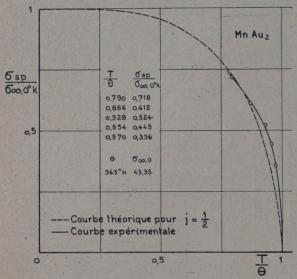


Fig. 12. — Aimantation spontanée de MnAu<sub>2</sub> en fonction de la température, en coordonnées réduites.

Les valeurs de  $\sigma_{\rm sp}$  extrapolées sont portées en coordonnées réduites en fonction de la température sur le graphique 12. Près de  $T/\Theta=0.8$  les points se situent sur la courbe théorique calculée pour  $j=\frac{1}{2}$ , puis comme pour le nickel sont placés légèrement au-dessus de la courbe pour les valeurs de  $\frac{T}{\Theta}$  proches de 1. L'aimantation de MnAu<sub>2</sub> est donc essentiellement due à des moments de spins qui sont probablement ceux des électrons de la couche 3d des atomes de manganèse.

4º Dans un champ nul ou faible le point de transition de l'alliage, à 90 °C, est un point de Néel. Dans un champ fort la transition prend l'apparence d'un point de Curie. Au-dessus de 90 °C l'alliage est toujours paramagnétique.

Le diagramme de la figure 13 indique la répartition des différents états magnétiques de MnAu<sub>2</sub> en fonction de la température et du champ.

5º Dans la maille de MnAu<sub>2</sub> la distance entre plus proches voisins qui correspond à la demi-diagonale du cube élémentaire est de 2,79 Å, si la structure de MnAu<sub>2</sub> est effectivement celle du cube centré

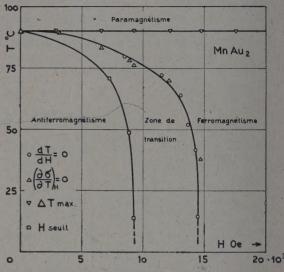


Fig. 13. — Les états magnétiques de MnAu<sub>2</sub> dans un diagramme H, T.

avec a = 3,360 et c = 2,92. Une étude antérieure des composés intermétalliques du manganèse [8] avait permis de définir approximativement une distance limite inférieure de 2,83 Å entre atomes Mn pour l'apparition du ferromagnétisme dans ces substances. La courte distance de 2,79 A de MnAu2 peut donc être celle qui donne lieu aux faibles interactions négatives entre sous-réseaux. Comme celles-ci sont très faibles il faut admettre que dans les composés métalliques du manganèse la limite du ferromagnétisme doit être plus proche de 2,79 Å que de 2,83 Å. Par contre, la distance de 2,92 À correspond à de fortes interactions positives et est sans doute à rechercher dans les 2 sousréseaux. La structure de MnAu, n'est pas suffisamment connue pour permettre de préciser la nature des deux sous-réseaux ainsi que la répartition des atomes Mn et Au sur les différents sites possibles.

Une théorie détaillée des propriétés magnétiques de MnAu<sub>2</sub> a été donnée récemment par L. Néel [9].

De façon général Néel étudie le comportement d'un anti-ferromagnétique uniaxe à deux sous-réseaux, d'aimantations  $\overrightarrow{\sigma_A}$  et  $\overrightarrow{\sigma_B}$  d'intensités  $\frac{\sigma}{2}$  égales, et dont le rapport des coefficients de champ moléculaire  $\frac{n'}{n}$  est grand. Néel tient compte de l'énergie magnétocristalline représentée par

$$E = -\frac{1}{2} K_0 \left(\cos^2\Theta + \cos^2\Theta'\right) - K_1 \cos\Theta \cos\Theta';$$

où  $\Theta$  et  $\Theta'$  sont les angles de  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  avec l'axe du cristal. Une telle substance polycristalline présenterait en fonction d'un champ croissant trois régions de variation de l'aimantation : la première est caractérisée par une susceptibilité moyenne

 $\chi_m = 2/3n\left(1 + \frac{2(K_0 - K_1)}{n\sigma^2}\right)$ . La deuxième région correspond à une variation rapide de l'aimantation pour des champs supérieurs à un champ seuil  $H_{\rm s} = \frac{n\sigma}{2} - \frac{2K}{\sigma}$ . La troisième région correspond à une saturation dont la loi d'approche est celle d'une substance uniaxe avec

$$\sigma_{
m H}=\sigma\left(1-rac{b}{H^2}
ight) \qquad {
m ou} \qquad b=rac{4\,K^2}{15\,M^2}.$$

Cette théorie qui rend bien compte des faits expérimentaux ne permet pas de calculer exactement n à partir des données expérimentales sur un polycristal : une estimation conduit à  $n \approx 1000$ , nombre qui est du même ordre que celui que nous avons obtenu en négligeant l'énergie magnétocristalline. Le coefficient n' se calcule comme nous l'avons indiqué plus haut.

VI. — Conclusions. — Les mesures de l'aimantation de MnAu, en fonction du champ et de la température, les mesures du phénomène magnétocalorique permettent de reconnaître cet alliage comme un antiferromagnétique à faibles interactions d'échanges négatives entre sous-réseaux et à fortes interactions positives à l'intérieur de chaque sous-réseau. Un champ magnétique externe d'environ 10 000 Oe permet de découpler les porteurs de moments primitivement antiparallèles et de les orienter dans le champ. Dans les champs intenses MnAu, se comporte comme un ferromagnétique. Une récente théorie de L. Néel traduit correctement les faits expérimentaux.

> Manuscrit reçu le 20 janvier 1956 (modifié le 4 avril 1956).

#### BIBLIOGRAPHIE

- RAUB (E.), ZWICKER (U.), BAUR (H.), Z. Metallkunde, 1953, 44, 312.
   MEYER (A. J. P.) et TAGLANG (P.), C. R. Acad. Sc. 1954, 239, 961.
   TAGLANG (P.), Thèse, Strasbourg, 1950.
   WEISS (P.) et FORRER (R.), Ann. Physique, 10° série, 1996, 5, 153

- 1926, 5, 153. [5] MEYER (A. J. P.) et TAGLANG (P.), C. R. Acad. Sc., 1954, 239, 1611.
- [6] NÉEL (L.), C. R. Acad. Sc., 1936, 203, 304.
  [7] VAN VLECK, (J. H.), J. Physique Rad., 1951, 12, 114.
  [8] MEYER (A. J. P.) et TAGLANG (P.), J. Physique Rad., 1951, 12, 63 S.
  [9] NÉEL (L.), C. R. Acd. Sc., 1956, 242, 1549. Nous remergiates M. Néel d'acade historial historial.
- cions M. Néel d'avoir bien voulu mettre à notre disposition le manuscrit avant la parution.

### SUR L'ÉNERGIE ABSORBÉE DANS LES COUCHES MINCES SOLIDES

### Par P. ROUARD, D. MALÉ, J. TROMPETTE.

Laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Marseille.

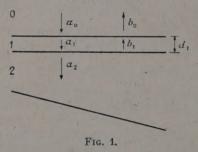
Sommaire. — En supposant, en première approximation, qu'une couche mince peut être considérée comme un milieu continu, homogène, isotrope et limité par deux faces planes et parallèles on a calculé, en fonction des paramètres qui suffisent alors à caractériser la couche, la proportion de l'énergie lumineuse incidente et la proportion de l'énergie lumineuse ayant effectivement pénétré dans la couche mince, qui sont absorbées par cette dernière. On a mis ainsi en évidence un certain nombre de résultats d'allure paradoxale qui se sont trouvés confirmés qualitativement par l'expérience.

Introduction. — On sait que la propagation de la lumière, dans tout milieu autre que le vide, s'accompagne d'une diminution de l'énergie que transportent les ondes lumineuses.

Cette diminution est due : d'une part, à ce que l'on peut appeler, l'absorption vraie, qui se traduit par la transformation de l'énergie lumineuse en une autre forme d'énergie, d'autre part, à la diffusion qui a pour effet de disperser le rayonnement dans toutes les directions.

On a coutume, dans toutes les études sur les propriétés optiques des couches minces, de négliger la diffusion. De fait, lorsqu'on opère en incidence normale, ce qui est le plus souvent le cas, et qu'on n'utilise que des couches simples, cette diffusion est, à la précision habituelle des mesures, très difficile à mettre en évidence. Il n'en est plus de même, comme l'a montré P. Bousquet [1], lorsqu'on opère en incidence oblique et en particulier au voisinage de l'angle de réflexion totale.

Dans ce qui va suivre nous supposons toujours que l'incidence est normale. Dans ces conditions, comme nous n'étudierons que des couches simples, nous pourrons négliger la lumière diffusée.



Soit donc une onde lumineuse tombant, sous l'incidence normale, sur une lame mince, d'épaisseur  $d_1$ , déposée sur un support transparent prismatique de façon à éviter les réflexions multiples dans le support. Plaçons-nous dans l'hypothèse simple de milieux homogènes et isotropes, la

lame étant, en première approximation, supposée continue et limitée par deux faces planes et parallèles (fig. 1).

Désignons par 0, 1, 2, 3, les milieux successifs traversés par les ondes lumineuses, par  $d_1$  l'épaisseur de la lame mince. Soient  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  les indices de réfraction. Ils sont en général complexes de la forme  $n = v - j\kappa$  les constantes v et  $\kappa$  étant respectivement l'indice de réfraction et l'indice d'extinction

Soit  $a_0$  l'amplitude de l'onde incidente monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  dans le vide,  $b_0$  l'amplitude de l'onde réfléchie dans ce même milieu. On sait que l'on a

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 e^{4\pi j n_1} \frac{d_1}{\lambda} + r_2}{r_1 r_2 + e^{4\pi j n_1} \frac{d_1}{\lambda}}$$

avec

$$j = \sqrt{-1}$$
;  $r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ ;  $r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$ 

Si nous désignons par R le facteur de réflexion, dans le milieu 0 sur la couche mince, nous ayons

$$R = \left(\frac{b_0}{a_0}\right)^2.$$

On définirait de même le facteur de réflexion R dans le milieu 2 (support) sur la couche mince.

Enfin, si nous désignons par T le facteur de transmission de la couche mince nous avons

$$T = \left(\frac{a_2}{a_0}\right)^2 \frac{n_2}{n_0}$$

avec

$$\frac{a_2}{a_0} = \frac{(1 + r_1) (1 + r_2) e^{2\pi j n_1} \frac{d_1}{\lambda} e^{-2\pi j n_2} \frac{d_2}{\lambda}}{\dot{r}_1 r_2 + e^{4\pi j n_2} \frac{d_1}{\lambda}}$$

l'origine des phases étant prise à l'entrée dans le milieu 1.

Dans le cas, qui nous occupe ici, d'une couche

mince absorbante déposée sur un support prismatique transparent, les milieux 0 et 3 étant l'air,  $n_0$  et  $n_2$  sont réels, seul  $n_1$  est complexe. Pour simplifier, dans ce qui va suivre, nous poserons  $n_1=n$ ;  $d_1=d$ ;  $n=\nu-j\kappa$  et nous désignerons par k le rapport  $\frac{\kappa}{\nu}$  de l'indice d'extinction à l'indice de réfraction de la couche mince ; k est le coefficient d'absorption.

Si l'on néglige la lumière diffusée et si l'on suppose que l'énergie de l'onde lumineuse incidente est prise pour unité, la quantité d'énergie absorbée par la couche mince, lorsque la lumière incidente vient du milieu 0 est donnée par A=1-R-T et lorsqu'elle vient du côté support par :

$$A' = 1 - R' - T$$
.

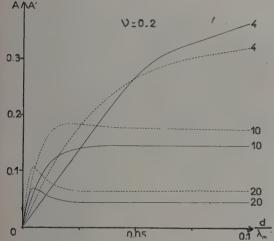


Fig. 2. — Variations, en fonction de l'épaisseur  $d/\lambda_m$  de la couche mince, exprimée en longueurs d'onde de la lumière dans la couche, de la proportion de l'énergie incidente côté air A (traits continus) et côté support A' (traits discontinus), absorbées par des couches minces d'indices  $\nu=0.2$ ;  $k=\frac{\varkappa}{\nu}=4$ ; 10; 20, déposées sur un support transparent d'indice 1,56 (incidence normale).

**Résultats théoriques.** — En utilisant les formules que nous venons de donner nous avons tracé, en supposant que le premier milieu est de l'air dont l'indice  $n_0$  est égal à 1 et que le support transparent a un indice  $n_2$  égal à 1,56, les courbes donnant A et A' en fonction de l'épaisseur de la couche mince (ou plutôt du rapport  $\frac{d}{\lambda_m}$  de l'épaisseur à la longueur d'onde de la lumière dans la couche).

Les figures 2, 3, 4, 5 donnent quelques exemples de telles familles de courbes pour v = 0,2; 2; 3; 4 et différentes valeurs de  $k = \frac{\kappa}{v}$ . Sur chacune d'elles, les courbes relatives à A sont tracées en traits

pleins, les courbes relatives à A' en traits discontinus.

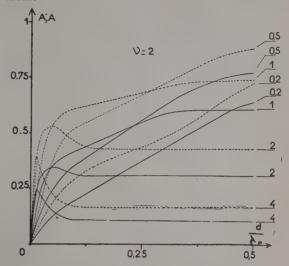


Fig. 3. — Variations, en fonction de l'épaisseur  $d/\lambda_{\rm m}$  de la couche mince, exprimée en longueurs d'onde de la lumière dans la couche, de la proportion de l'énergie incidente côté air A (traits continus) et côté support A' (traits discontinus), absorbées par des couches minces d'indices  $\nu=2$ ;  $k=\frac{\varkappa}{\nu}=0,2$ ; 0,5; 1; 2; 4, déposées sur un support transparent d'indice 1,56 (incidence normale).

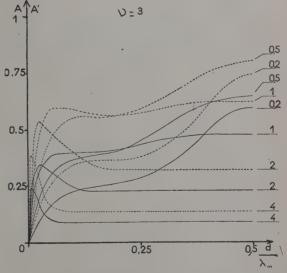


Fig. 4. — Variations, en fonction de l'épaisseur  $d/\lambda_{\rm m}$  de la couche mince, exprimée en longueurs d'onde de la lumière dans la couche, de la proportion de l'énergie incidente, côté air A (traits continus) et côté support A' (traits discontinus), absorbées par des couches minces d'indices v=3;  $k=\frac{\varkappa}{\nu}=0,2$ ; 0,5; 1; 2; 4, déposées sur un support transparent d'indice 1,56 (incidence normale).

Ces courbes représentent en définitive la proportion de la lumière incidente qui est absorbée dans chaque cas par la couche mince. On voit que cette proportion augmente régulièrement avec l'épaisseur de la couche pour les faibles valeurs de v et du coefficient d'absorption k (fig. 2 et 3). Pour des valeurs plus élevées de k, quel que soit v, on voit apparaître d'abord un maximum, d'autant plus aigu que k est plus élevé, pour une épaisseur correspondant à un  $\frac{d}{\lambda_{\rm m}}$  très faible. Ce maximum atteint par exemple 0.6 pour v = 4 et k = 1 (fig. 5).

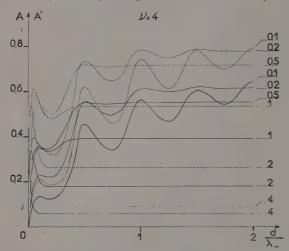


Fig. 5. — Variations, en fonction de l'épaisseur  $d/\lambda_m$  de la couche mince, exprimée en longueurs d'onde de la lumière dans la couche, de la proportion de l'énergie incidente, côté air A (traits continus) et côté support A' (traits discontinus), absorbées par des couches minces d'indices v = 4;  $k = \frac{x}{y} = 0.1$ ; 0.2; 0.5; 1; 2; 4, déposées sur un support transparent d'indice 1,56 (incidence normale).

On arrive ainsi à ce résultat paradoxal que, pour cette épaisseur, 60 % de la lumière incidente qui arrive du côté du support sont absorbés par la couche mince alors que, pour les épaisseurs supérieures à  $0.1 \frac{d}{\lambda_{\rm m}}$  la proportion de lumière absorbée ne dépasse pas 50 %.

Pour les très fortes valeurs de v et les très faibles valeurs de  $\times$  inférieures à 1 (par exemple  $\nu = 4$ . k = 0.2 ou 0.1, fig. 5) on voit apparaître, après un premier maximum relatif obtenu pour les très faibles épaisseurs, les oscillations déjà signalées dans le cas du silicium par F. Scandone et L. Ballerini ( $\nu = 4,29$ ;  $\kappa = 0,81$ ) [3] et par P. Cotton  $(v = 4.24; \kappa = 0.8)$  [4]. La proportion de l'énergie incidence, absorbée par la couche mince, passe par des maxima et des minima qui peuvent être très marqués, deux maxima ou deux minima successifs correspondant à des épaisseurs différant entre elles

de  $\frac{\lambda_m}{2}$ . La proportion de lumière absorbée peut, au moment des maxima, dans le cas des lames sans support, dépasser l'énergie absorbée par le métal massif  $A_{\rm m}=1$ — $R_{\rm m}$  ou  $A'_{\rm m}=1$ — $R'_{\rm m}$  (en désignant par  $R_{\rm m}$  et  $R'_{\rm m}$  les facteurs de réflexion côté air et côté support du métal massif).

Ces résultats d'allure paradoxale sont dus aux réflexions multiples qui se produisent dans la lame mince et qui ont pour conséquence les variations que subissent les facteurs de réflexion : R et R' et de transmission T des couches minces peu absor-

bantes à indice de réfraction élevé.

Au lieu de déterminer la proportion de lumière incidente qui est absorbée par la couche mince, c'est-à-dire A=1-R-T et A'=1-R'-Ton peut déterminer les rapports  $\frac{A}{1-R}$  et  $\frac{A'}{1-R'}$ de l'énergie lumineuse absorbée dans chaque cas à l'énergie lumineuse qui a effectivement pénétré dans la couche mince. En effet l'énergie qui pénètre effectivement dans la lame mince est égale à 1-R si la lumière vient du côté air et à 1-R' si elle vient du côté support.

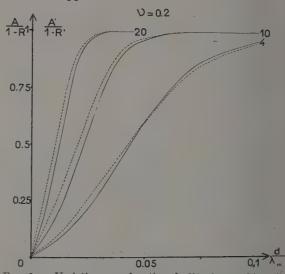


Fig. 6. — Variations, en fonction de l'épaisseur  $d/\lambda_m$  de la couche mince, exprimée en longueurs d'onde de la lumière dans la couche, de la proportion de la lumière pénétrant effectivement dans la couche, côté air  $\frac{A}{1-R}$ (traits continus) et côté support  $\frac{A'}{1-R'}$  (traits discontinus), qui est absorbée par cette dernière (incidence normale; couches d'indices v = 0.2;  $k = \frac{\kappa}{N} = 4$ ; 10; 20, déposées sur un support transparent d'indice 1,56).

Si l'on trace, pour différentes valeurs de v et de  $k = \frac{\kappa}{\nu}$ , les courbes donnant  $\frac{A}{1-R}$  et  $\frac{A'}{1-R'}$  en fonction de l'épaisseur de la couche mince on obtient les résultats résumés dans la figure 6 pour

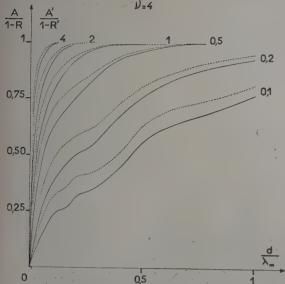


Fig. 7. — Variations, en fonction de l'épaisseur  $d/\lambda_m$  de la couche mince, exprimée en longueurs d'onde de la lumière dans la couche, de la proportion de la lumière pénétrant effectivement dans la couche côté air  $\frac{A}{1-R}$  (traits continus) et côté support  $\frac{A'}{1-R'}$  (traits discontinus), qui est absorbée par cette dernière. (Incidence normale; couches d'indices  $\nu=4$ ;  $k=\frac{\varkappa}{\nu}=0.1$ ; 0,2; 0,5; 1; 2; 4; déposées sur un support transparent d'indice 1,56.

 $\nu = 0.2$  et dans la figure 7 pour  $\nu = 4$  et différentes valeurs de k.

On constate sur ces courbes théoriques que les croissances de  $\frac{A}{1-R}$  (traits continus) et  $\frac{A'}{1-R'}$  (traits discontinus) en fonction de l'épaisseur sont très rapides et très régulières pour les faibles valeurs de  $\nu$ . Par contre pour  $\nu=4$  et pour k=0,2 et 0,4 on voit apparaître des amorces d'oscillations.

Nous signalons que pour les faibles épaisseurs l'identité de Wolter  $A' = n_2 A$  est toujours vérifiée. Elle est pratiquement vérifiée aussi, quelle que soit l'épaisseur lorsque le coefficient d'absorption est très grand (k > 20) [5].

**Vérifications expérimentales.** — Les vérifications expérimentales ont été effectuées avec des couches minces d'or et d'argent préparées par évaporation thermique sous des vides de l'ordre de  $10^{-5}$  mm de Hg.

Les mesures de R, R' et T ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre utilisant soit une cellule à couche d'antimoine ou de cœsium, soit une cellule à multiplicateurs d'électrons. Les montages utilisés ont été décrits par ailleurs [6],[7]. Les couches d'or étaient déposées sur des lames prismatiques de verre, les couches d'argent sur des lames prismatiques de quartz.

La figure 8 donne, en fonction de l'épaisseur, les valeurs de A et A' pour des couches minces d'or ayant des épaisseurs comprises entre 0 et 150 mµ pour trois radiations du spectre visible.

On retrouve les apparences des courbes théo-

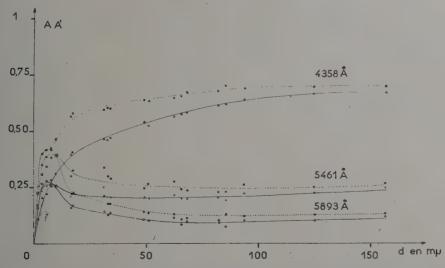


Fig. 8. — Variations, en fonction de l'épaisseur d de la couche, de la proportion de l'énergie incidente, côté air A(traits continus) et côté support A' (traits discontinus), absorbée par une couche mince d'or déposée sur du verre pour  $\lambda = 4\,358\,\text{\AA}$ ;  $5\,461\,\text{\AA}$  et  $5\,893\,\text{Å}$  (résultats expérimentaux).

riques correspondantes (figures 2, 3, 4, 5). Tandis que pour  $\lambda=4\,358$  Å, A et A' croissent régulièrement en fonction de l'épaisseur de métal par contre, pour  $\lambda=5\,461$  Å, on voit apparaître un maximum pour une épaisseur voisine de 7 ou 8 mu (épaisseur « massique » déterminée par pesée en supposant la densité du métal en couche mince égale à celle du métal massif). Ce maximum est encore plus net pour  $\lambda=5\,893$  Å. Près de 42 % de la lumière incidente côté support sont absorbés par une couche mince d'or de 7,6 mu d'épaisseur alors que cette proportion tombe à 13 % pour des couches d'épaisseurs voisines d'une centaine de mu.

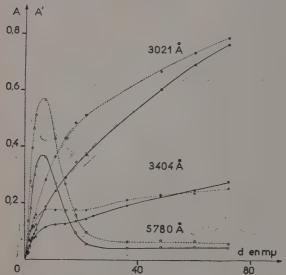


Fig. 9. — Variations, en fonction de l'épaisseur d de la couche, de la proportion de l'énergie incidente côté air A (traits continus) et côté support A' (traits discontinus), absorbée par une couche mince d'argent déposée sur du quartz pour λ = 3 201 Å; 3 404 Å et 5 780 Å (résultats expérimentaux de J. Trompette).

La figure 9 donne des résultats analogues obtenus avec des couches minces d'argent déposées sur une lame prismatique de quartz [7].

Ici aussi la croissance de la quantité de lumière absorbée, côté air A et côté support A' est très régulière quand l'épaisseur de la couche mince passe de 0 à 80 mµ pour  $\lambda=3$ 021 Å. Pour 3 404 Å on voit, d'une part, apparaître un palier pour A et A', et, d'autre part, il y a chevauchement des deux courbes. Ce chevauchement ne fait que traduire celui qui est observé pour les courbes relatives à R et R' et qui est dû, comme l'ont montré P. Rouard et M. Perrot [8], au fait que la relation  $\nu^2 + \kappa^2 < n_2$  ( $n_2$  étant l'indice du support transparent. Le premier milieu étant de l'air d'indice  $n_0 \simeq 1$ ). est vérifiée pour cette longueur d'onde avec l'argent.

Enfin, pour  $\lambda = 5.780$  Å apparaît un maximum

très marqué atteignant 0.57 pour A' et une épaisseur d'argent de 7.2 m $\mu$ .

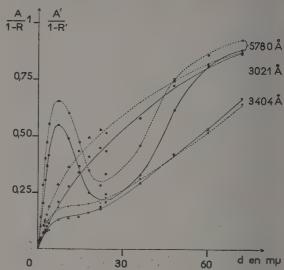


Fig. 10. — Variations, en fonction de l'épaisseur d de la couche, de la proportion de la lumière pénétrant effectivement dans la couche côté air  $\frac{A}{1-R}$  (traits continus) et côté support  $\frac{A'}{1-R'}$  (traits discontinus) qui est

absorbée par une couche mince d'argent déposée sur du quartz pour λ = 3 021 Å; 3 404 Å et 5 780 Å (résultats expérimentaux).

La figure 10 représente les variations des rap-

ports  $\frac{A}{1-R}$  et  $\frac{A'}{1-R'}$  donnant la proportion qui est absorbée de la lumière pénétrant effectivement dans la lame pour les mêmes couches d'argent.

Alors que les courbes relatives à  $\lambda = 3021$  Å n'appellent aucune remarque particulière on observera: pour  $\lambda = 3404$  Å un chevauchement des courbes et enfin pour  $\lambda = 5.780$  Å le passage par un maximum et un minimum extrêmement marqués que les résultats théoriques ci-dessus ne laissaient pas prévoir. En fait, ces oscillations brutales sont dues à des variations extrêmement rapides des indices de réfraction et d'extinction des couches minces d'argent pour la longueur d'onde considérée. En effet, la figure 11 représente d'après R. Philip et J. Trompette [9] les courbes donnant pour les trois longueurs d'onde utilisées les variations des indices de réfraction et d'extinction des couches minces d'argent considérées. Ces indices ont été déterminés par la méthode de Malé [10]. Tandis que les variations de  $\nu$  et  $\kappa$  pour  $\lambda = 3.012$  Å et  $\lambda = 3404$  Å sont de faible amplitude, par contre, pour  $\lambda = 5.780$  Å, on observe de très grandes variations de ces mêmes indices entre 0 et 11 mµ. Pour les très faibles épaisseurs l'indice de réfraction vest très supérieur à x, par conséquent le coefficient d'absorption  $k = \frac{\kappa}{n}$  est très faible

 $(0.2 \text{ pour } d = 0.65 \text{ m}\mu)$ . A mesure que l'épaisseur croît k augmente très rapidement. Egal à 1 pour une épaisseur voisine de 3,8 mµ, il dépasse 20 pour une épaisseur de 21,6 mu. Il est donc 100 fois supérieur pour d=20.5 m $\mu$  que pour d=0.65 m $\mu$ .

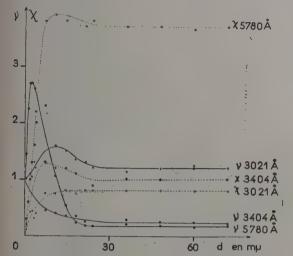


Fig. 11. - Variations des indices de réfraction v et d'extinction x de l'argent en couches minces, en fonction de l'épaisseur, pour  $\lambda=3$ 021 Å; 3404 Å et 5780 Å (R.Philip et J. Trompette). Sur lafigure lire x au lieu de  $\chi$ .

C'est dans cette très rapide augmentation du coefficient d'absorption k de l'argent pour la longueur d'onde considérée qu'il faut trouver l'origine des oscillations de très grande amplitude observées sur les courbes donnant les variation des facteurs

$$\frac{A}{1-R}$$
 et  $\frac{A'}{1-R'}$  de ce métal en fonction de l'épaisseur.

Conclusions. — On voit que les résultats expérimentaux obtenus avec des couches minces d'or et d'argent préparées par évaporation thermique confirment qualitativement les résultats théoriques obtenus en appliquant aux couches minces les formules que fournit la théorie électromagnétique de la lumière. On sait que ceci suppose que les couches sont continues, homogènes, isotropes et limitées par des faces planes et parallèles, ce qui n'est pas conforme à la réalité [11].

En fait, les indices de réfraction et d'extinction des couches minces varient avec l'épaisseur. D. Malé [12] a pu montrer théoriquement, en supposant aux couches une structure granulaire, que l'indice de réfraction et l'indice d'extinction passaient par un maximum pour un coefficient de remplissage voisin de 0,8; le maximum de v se produisant pour une épaisseur plus faible que celui de x. Ces résultats, confirmés expérimentalement par lui-même et par R. Philip et J. Trompette [9], expliquent les écarts observés entre nos résultats théoriques, qui supposent v et x constants quelle que soit l'épaisseur de la couche, et les résultats expérimentaux.

Manuscrit reçu le 24 février 1956.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] BOUSQUET (P.), C. R. Acad. Sc., 1953, 237, 516-518 et Thèse de Doctorat, Paris, février 1956.
  [2] ROUARD (P.), Ann. Physique, 1937, 7, ...
  [3] SCANDONE (F.) et BALLERINI (L.), Nuovo Cimento,

- 1946, 3, 106.
  [4] COTTON (P.), C. R. Acad. Sc., 1947, 224, 334.
  [5] MALÉ (D.), C. R. Acad. Sc., 1952, 235, 1630 et Ann.
  Physique, 1954, 9, 10.
  [6] ROUARD (P.), MALÉ (D.), TROMPETTE (J.), J. Physique Rad., 1953, 14, 587.
- TROMPETTE (J.), J. Physique Rad., 1956, 17, 124.
- ROUARD (P.) et PERROT (M.), Cahiers de Physique,
- 1943, 17, 63.
  [9] PHILIP (R.) et TROMPETTE (J.), C. R. Acad. Sc., 1955, **241**, 627-629.
- [10] MALÉ (D.), C. R. Acad. Sc., 1950, 230, 1349; 1952,
- 235, 1630 et Ann. Physique, 1954, 9, 10.
  [11] BOUSQUET (P.), Thèse de Doctorat, Paris, février 1956.
  [12] MALÉ (D.), C. R. Acad. Sc., 1950, 230, 286; et Ann.
- Physique, 1954, 9, 10.

### SPECTRE DE VIBRATION DES CRISTAUX PIÉZOÉLECTRIQUES : VI. ÉTUDE DES VIBRATIONS DÉGÉNÉRÉES DU SULFATE DE BÉRYLLIUM HYDRATÉ ET DU PHOSPHATE MONOAMMONIQUE.

Par Henri POULET et Jean-Paul MATHIEU, Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Lorsqu'on tient compte du couplage des vibrations doublement dégénérées des ions qui composent la maille des cristaux du groupe  $S_{4u}$  et des différences entre la fréquence des ondes élastiques longitudinales et transversales qui portent ces vibrations, on explique des particularités du spectre Raman de certains de ces cristaux.

1. Données antérieures. — Les spectres Raman des cristaux de  $SO_4Be$ ,  $4H_2O[5]$  et  $dePO_4H_2NH_4[1]$  ont été étudiés assez complètement. Le groupe de symétrie des premiers est  $S_{4u}^{10}$  (1  $\overline{4}$  2 c), celui des seconds  $S_{4u}^{12}$  (1  $\overline{4}$  2 d). La maille élémentaire des uns et des autres contient deux ions  $XO_4$  (X = S ou P) de symétrie propre  $S_4$ , symétriques l'un de l'autre par rapport à un axe binaire  $C_2$ .

Les vibrations d'un ion XO<sub>4</sub> sont de type A, B et E (notation de Placzek). Dans la maille, les vibrations A et B donnent naissance à deux vibrations, correspondant aux couplages symétrique et antisymétrique par rapport à  $C_2$ ;  $2A \rightarrow A_1 + A_2$ ,  $2B \rightarrow B_1 + B_2$ . Mais ce couplage ne peut être effectué directement pour les mouvements de type E, qui ne possèdent pas, comme le montre la table de caractères, une symétrie définie par rapport à l'axe C'<sub>2</sub>. On a alors émis l'opinion que les vibrations E des deux ions sont incohérentes [1] et par suite ont même fréquence. Si ces vues étaient exactes, on devrait observer dans le spectre de diffusion une seule raie dans la région 540 cm<sup>-1</sup> pour le phosphate monoammonique et une raie dans la région 1 100 cm<sup>-1</sup> pour le sulfate de béryllium, car ces raies ont pour origine des vibrations dégénérées des ions XO<sub>4</sub>. Or, suivant l'orientation du cristal dans le montage, on en observe jusqu'à deux, trois ou quatre dans un même spectre. Ainsi, dans le phosphate monoammonique, il apparaît la raie à 537 cm<sup>-1</sup> accompagnée soit d'une raie à 569 cm<sup>-1</sup>, soit d'une bande à 550 ± 20 cm<sup>-1</sup>, ces satellites possédant des facteurs de dépolarisation anormaux [1]. De même, dans un spectre du sulfate de beryllium, nous avons observé quatre raies à 1 080 (double), 1 110 et 1 124 cm<sup>-1</sup>.

Les principes qui expliquent l'augmentation du nombre des fréquences observables en diffusion et qui nous ont permis de mettre en évidence les ondes élastiques longitudinales et transversales dans les cristaux piézoélectriques [3] sont applicables ici. Cependant, une vibration doublement dégénérée ne peut donner naissance qu'à deux composantes, par cessation de dégénérescence sous l'influence du champ cristallin associé aux ondes de polarisation de longueur d'onde finie, ce qui ne suffit pas à expliquer les observations.

Mais nous allons montrer que les vibrations doublement dégénérées de deux ions XO<sub>4</sub> peuvent donner deux fréquences distinctes de type E dans les cristaux étudiés, dans le cas où la longueur d'onde des ondes élastiques est infinie.

2. Étude théorique. — Désignens par OX, OY les axes binaires, par OZ l'axe quaternaire inverse des cristaux étudiés. Soit une vibration de type E d'un ion  $XO_4$  (de symétrie  $S_4$ ) caractérisée, dans la représentation vectorielle des coordonnées normales [2], par la couple de coordonnées normales orthogonales  $q_{1a}$ ,  $q_{1b}$ , d'orientation quelconque dans le plan XOY. Pour caractériser les vibrations E de l'ion  $XO_4$  qui se déduit du précédent par rapport à l'axe de symétrie  $C_2^X$ , nous pouvons prendre des coordonnées normales  $q_{2a}$ ,  $q_{2b}$  respectivement symétriques de  $q_{1a}$  et  $q_{1b}$  par rapport à  $C_2^X$ . On vérifie alors que les combinaisons linéaires I et II:

$$(I) \begin{tabular}{l} & Q_{1\rm a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( q_{1\rm a} + q_{2\rm a} \right) \\ & Q_{1\rm b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( q_{2\rm b} - q_{1\rm b} \right) \end{tabular} \begin{tabular}{l} & Q_{2\rm a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( q_{1\rm b} + q_{2\rm b} \right) \\ & Q_{2\rm b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( q_{1\rm a} - q_{2\rm a} \right). \end{tabular}$$

se transforment dans les opérations du groupe  $S_{4^{12}}$  suivant les caractères de la représentation dégénérée. Les systèmes I et II forment un jeu de « coordonnées symétriques », en fonction desquelles on peut exprimer les coordonnées normales, si l'on connaît les constantes d'interaction entre les ions dans l'expression de l'énergie potentielle 2V de la maille cristalline. Pour des vibrations de type E, la forme générale de 2V compatible avec les opérations de symétrie du groupe  $S_{4^{12}}$  est :

$$\begin{split} 2\,V(E) &= \, \lambda_0[q_{1\mathrm{a}}^2 + q_{1\mathrm{b}}^2 + q_{2\mathrm{a}}^2 + q_{2\mathrm{b}}^2] \\ &+ 2f[q_{1\mathrm{a}}q_{2\mathrm{a}} - q_{1\mathrm{b}}q_{2\mathrm{b}}] + 2g[q_{1\mathrm{a}}q_{2\mathrm{b}} + q_{1\mathrm{b}}q_{2\mathrm{a}}], \end{split}$$

dans laquelle f et g se rapportent aux interactions

des deux ions;  $\lambda_0 = 4 \pi^2 v_0^2$  ( $v_0$  fréquence doublement dégénérée d'un ion  $XO_4$ ). Si l'on admet g=0, on trouve que les expressions (I) et (II) forment effectivement des coordonnées normales, la résolution de l'équation séculaire donnant les deux racines  $\lambda$ ,  $\lambda' = \lambda_0 \pm f$ . L'expression complète de 2V conduit au système de coordonnées normales :

(I') 
$$\begin{cases} Q'_{1a} = u_1Q_{1a} + \rho_1Q_{2a} \\ Q'_{1b} = u_1Q_{1b} + \rho_1Q_{2b} \end{cases}$$
 (II') 
$$\begin{cases} Q'_{2a} = u_2Q_{1a} + \rho_2Q_{2a} \\ Q'_{2b} = u_2Q_{1b} + \rho_2Q_{2b} \end{cases}$$
 où  $u_1$ ,  $\rho_1$ ,  $u_2$ ,  $\rho_2$  sont des expressions dépendant de  $f$  et de  $g$ . La résolution de l'équation séculaire donne les deux racines  $\lambda$ ,  $\lambda' = \lambda_0 \pm \sqrt{f^2 + g^2}$ . Il doit donc exister deux fréquences dues au couplage, si les coefficients  $f$  et  $g$  ne sont pas nuls.

3. Étude expérimentale. — On peut distinguer expérimentalement l'effet du couplage de celui de la cessation de dégénérescence, en donnant au cristal, dans le montage d'étude de l'effet Raman transversal, une orientation telle que cette dernière soit impossible. Cette orientation est évidemment  $Z \parallel k$ , où k est le vecteur d'onde de l'onde élastique responsable de la diffusion de la lumière, les ondes élastiques qui portent les vibrations

doublement dégénérées étant dans ce cas transversales [3].

Dans cette orientation, nous avons observé une seule raie à 537 cm-1 dans le spectre du phosphate monoammonique, et deux raies à 1 080 et 1 108 cm-1 dans le spectre du sulfate de béryllium. On voit que le couplage est sensible seulement dans le dernier cristal.

Pour d'autres orientations, en particulier lorsque les axes principaux du cristal sont parallèles aux axes du trièdre trirectangle d'observation Oxyz,

l'angle  $\theta$  de Z et de k prend les valeurs  $\pi/4$  (OZ parallèle à Ox ou à Oy) ou  $\pi/2$  (OZ parallèle à Oz). On peut alors observer la diffusion de la lumière à la fois par les ondes élastiques transversales (t) et obliques (o) pour  $\theta = \pi/4$ , transversales et longitudinales (l) pour  $\theta = \pi/2$ .

Les données expérimentales ne permettent pas la détermination des coefficients  $u_1$ ,  $v_1$ ,  $u_2$ ,  $v_2$  dans les relations (I') et (II'). Aussi ne peut-on calculer par la méthode déjà utilisée [3], [5] les valeurs des facteurs de dépolarisation  $\rho$  et les intensités à partir des expressions (I') et (II'). Mais si l'on se borne à calculer les valeurs de  $\rho$ , les expressions (I) (II) sont suffisantes. Le tableau suivant contient, pour différentes orientations du cristal, les prévi-

ORIENTATION DU CRISTAL	Prévisions	THÉO	RIQU	ES		PO <sub>4</sub> H	I <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>		·	O <sub>4</sub> Be, 4	H <sub>2</sub> O	•
$\dot{Z}//k$	ρt == ρE	$E_y$	$E_z$	N 1	Δσ 537	$\frac{E_{y}}{0}$	$\gg \underline{1}$	N 1	Δσ 1 080 1 110	$E_{\mathtt{y}} \ 0 \ 0$	$E_z$ $\infty$	N 1 1
Z  z	$\rho_t = \rho_I = \rho_E$	0		1	537 569	0	~ ∞ ∞	0,9	1 080 1 110 1 124	0 0 ?	∞ ∞ ?	1 1 1
Z//y	PE Pt Po *	1 ∞ 0	I I I	1 ∞ 0	537 ? 550	NO 0	I I O(tf)	NO 0	1 080 1 110 1 118	< 1 0	I I	< 1 . 0
Z//x	Pt Pt Po	∞ ∞ I	∞ I ∞	∞ ∞ ∞	537 ? 550	$NO \atop 1(\underline{tf})$	∞ I ∞	∞ NO 1(tf)				

sions théoriques et des résultats expérimentaux. Ceux qui se rapportent au phosphate sont pour la plupart dus à Chapelle [1], à l'exception des nombres soulignés; ceux-ci sont relatifs à nos expériences, ainsi que tous ceux qui concernent le sulfate. Les notations sont les suivantes:  $\Delta \sigma = \text{nombre}$  d'ondes en cm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\rm E}$ ,  $\rho_{\rm t}$ ,  $\rho_{\rm 0}$ ,  $\rho_{\rm I} = \text{valeurs}$  de  $\rho$  pour une raie correspondant respectivement à une vibration E, à une vibration simple portée par une onde transversale, oblique ou longitudinale. I = raie interdite en théorie ou invisible sur les spectres, NO = raie non observée, tf = raie très faible,  $E_{\rm F} = \text{vibration}$  incidente dans le plan de diffusion,  $E_{\rm E} = \text{vibration}$  inci-

dente normale au plan de diffusion, N =vibration incidente naturelle.

4. Discussion des résultats. — Dans le spectre du phosphate, on n'observe qu'une raie E pour  $Z \parallel k$ : les deux vibrations E auraient même fréquence ou bien l'une d'elles serait trop peu intense pour être observée, cette deuxième interprétation étant plus vraisemblable, comme on le verra plus loin. Pour les autres orientations du cristal, on observe une raie E normale, qui demeure à  $537 \, \mathrm{cm}^{-1}$ ; l'autre raie E laisserait alors apparaître sa composante oblique à  $550 \, \mathrm{cm}^{-1}$  ou longitudinale à  $569 \, \mathrm{cm}^{-1}$ , la composante transversale restant tou-

jours invisible. Si, en effet, elle avait une intensité notable et coïncidait avec la raie à 537 cm<sup>-1</sup>, le facteur de dépolarisation observé ne serait pas égal à 1 lorsque  $Z \parallel y$ . Il est possible que l'absence de composante transversale, ainsi que certains désaccords entre les valeurs de p calculées et observées, puissent être attribuées à un effet électro-optique linéaire du champ de polarisation, effet qui a été étudié quantitativement dans un cas plus simple [4].

Dans le sulfate, les deux raies de type E, transversales pour  $Z \parallel k$ , ont des fréquences distinctes : 1 080 cm<sup>-1</sup> et 1 110 cm<sup>-1</sup>. Elles se séparent toutes deux en composantes transversale et oblique pour d'autres orientations de k. Cette séparation n'est pas mesurable pour la première de ces raies, car elle ne dépasse certainement pas 2 cm<sup>-1</sup>, mais elle est mise en évidence par ce que le facteur de dépolarisation, qui devrait être égal à 1 pour une raie E lorsque  $Z \parallel y$ , est ici de l'ordre de 0,5: il y a donc superposition d'une composante (t) et d'une composante (o). Les deux composantes sont, par contre, nettement séparées pour la raie E à 1 110 cm<sup>-1</sup>, la raie portée par l'onde oblique étant à 1 118 cm<sup>-1</sup> et à 1124 cm<sup>-1</sup> lorsque l'onde est longitudinale (1).

Ces résultats sont confirmés par la présence dans le spectre d'absorption infrarouge (2) d'une lame de sulfate de béryllium normale à l'axe,

(1) Nous devons signaler ici une observation que nous n'expliquons pas : l'incertitude absolue sur la détermination de  $\Delta\sigma$  étant  $\pm$  2 cm $^{-1}$ , la moyenne des séries de mesures portant sur six clichés différents a donné pour la fréquence de la raie indiquée à 1 110 cm $^{-1}$  dans le texte :

1 108 cm<sup>-1</sup> lorsque Z || z et 1 113 cm<sup>-1</sup> lorsque Z || y.

(2) Ces mesures ont pu être faites grâce à l'obligeance de M. J. Lecomte, Directeur de Recherches au C. N. R. S., qui a mis à notre disposition le spectrographe nécessaire.

épaisse de 0,01 mm, de deux profonds minimums de transmission à 1 078  $\pm$  3 et 1 115  $\pm$  5 cm<sup>-1</sup>, ce qui prouve l'existence de deux vibrations de type E dans cette région du spectre.

Nous relaterons enfin quelques observations qui complètent ou rectifient les résultats donnés par Soulmagnon et Couture [5]. Nous n'avons pas retrouvé la raie à 1 000 cm<sup>-1</sup>. Les raies faibles indiquées en 442 cm<sup>-1</sup> et 1 020 cm<sup>-1</sup> sont les satellites respectifs de 497 cm<sup>-1</sup> et 1 077 cm<sup>-1</sup>. La raie à 337 cm $^{-1}$  est de type E et non  $B_2$ ; la raie à 547 cm $^{-1}$ est de type  $B_1$  et non E; la très faible raie à 1 164 cm<sup>-1</sup> n'est pas de type E, mais d'un type complexe, qui fait penser qu'elle est sans doute due à une combinaison. La raie à 588 cm<sup>-1</sup> n'est pas de type  $B_2$  pur, mais a une composante  $B_1$ , ce qui complète l'ensemble v<sub>4</sub>. La raie E de cet ensemble, à 626 cm<sup>-1</sup>, ne montre ni dédoublement, ni variation de fréquence avec l'orientation de k : c'est que la vibration v4 doit développer un moment dipolaire plus faible que la vibration v<sub>3</sub>, à laquelle sont dues les raies vers 1 100 cm<sup>-1</sup>. Le spectre infrarouge du cristal en poudre possède vers 605 cm<sup>-1</sup> une large bande, d'intensité moyenne et non résolue, correspondant aux vibrations B2 (588 cm-1) et E (626 cm-1). Mais les intensités relatives des raies de l'ensemble v<sub>4</sub>, comme celles de l'ensemble v<sub>3</sub>, sont perturbées par l'effet piézoélectrique. C'est sans doute parce que la vibration doublement dégénérée v2 de l'ion SO4 ne donne pas de moment dipolaire, que Soulmagnon et Couture ont observé un bon accord entre les intensités calculées et mesurées pour les raies Raman du cristal dérivées de cette vibration.

Manuscrit reçu le 3 mars 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

- CHAPELLE (J.), Bull. Soc. Fr. Minéralogie, 1950, 73, 511.
- [2] COUTURE (L.), Ann. Physsique, 1947, 2, 5.
  [3] COUTURE (L.), POULET (H.) et MATHIEU (J. P.), C. R. Acad. Sc., 1952, 234, 1761, et J. Physique Rad., passim, 1953 à 1955.
- [4] POULET (H.), Thèse, Paris, 1955 et Annales de Physique, 1955, 10, 908.
- [5] SOULMAGNON (R.) et COUTURE (L.), C. R. Acad. Sc., 1950, 231, 129.

#### FONCTIONS INDICATRICES DE SPECTRES

### Par JEAN-LOUIS DESTOUCHES, Institut Henri-Poincaré, Paris.

Sommaire. — On indique un procédé commode pour représenter un spectre qui est connu soit expérimentalement, soit théoriquement. La partie continue du spectre est représentée par la fonction caractéristique de l'ensemble complémentaire. La partie discontinue du spectre est représentée par une fonction analytique uniforme qui admet pour zéros les valeurs spectrales; une telle fonction est appelée fonction indicatrice du spectre. Elle permet une classification des spectres. Pour un spectre qui n'a pas de points d'accumulation, on obtient ainsi une fonction entière. Pour un spectre qui a des points d'accumulation, la fonction analytique présente des points singuliers essentiels aux points d'accumulation. Elle peut s'exprimer par l'intermédiaire de fonctions entières. Cette méthode s'applique encore au cas de systèmes ayant des niveaux quasi-stationnaires et susceptibles de se désintégrer. La partie réelle d'un zéro de la fonction indicatrice fournit la valeur de l'énergie d'un niveau, tandis que sa partie imaginaire fournit la constante radio-active associée à ce niveau.

- 1. Position du problème. Qu'un spectre soit déterminé expérimentalement ou qu'il soit déterminé par une théorie de quantification, le problème se pose de caractériser un tel spectre d'une facon aussi simple et commode que possible. Nous allons indiquer ici une caractérisation d'un spectre au moven d'une fonction qui semble bien répondre à ces conditions. La grandeur énergie est une grandeur de rang 1 ; un résultat de mesure de l'énergie s'exprimera par un nombre réel. Le spectre d'énergie quantifiée A<sub>E,Q</sub> se représentera alors par un ensemble de nombres réels, c'est-à-dire par un ensemble de points sur une droite. Il en sera de même pour le spectre de toute grandeur quantifiée de rang 1. Un tel ensemble spectral sera en général mixte comprenant une partie discontinue constituée par un ensemble infini dénombrable de points et une partie continue constituée dans le cas général par une suite d'intervalles et une ou deux demi-droites. Un spectre peut être entièrement continu, un spectre peut aussi être entièrement discontinu, ne comprenant qu'un ensemble infini dénombrable de points ou même ne comprenant qu'un ensemble fini de points. (Toutefois ce dernier cas ne se présente pas pour la grandeur énergie.)
- 2. Propriétés des spectres. Les conditions de raccordement à la mécanique ondulatoire usuelle nous fixent d'abord les propriétés suivantes pour les spectres : 1º si un spectre est mixte (en partie discontinu, en partie continu), la partie discontinue du spectre présente au moins un point d'accumulation (à distance finie). 2º Inversement, si un spectre discontinu (infini dénombrable) ne présente pas de points d'accumulation (à distance finie) le spectre n'a pas de partie continue.

  Mais on peut avoir un spectre entièrement

discontinu qui présente des points d'accumulation et même qui en présente une infinité. D'autre part, en mécanique ondulatoire usuelle, pour un spectre entièrement discontinu, on peut, de l'ensemble des fonctions propres, extraire une suite infinie dénombrable de fonctions formant une base complète dans l'espace de Hilbert. La condition de raccordement nous fixe alors:

- 3º Si un spectre est fini, (ne comprenant que n valeurs spectrales  $E_1, ..., E_n$ ) alors il y a au moins un niveau dégénéré d'ordre infini. (Ce cas ne peut se présenter pour l'énergie, mais il se présente pour d'autres grandeurs, par exemple pour le spin ou le spin isotopique.)
- 4º Si un spectre discontinu ne comprend aucun niveau dégénéré d'ordre infini, ce spectre est infini dénombrable.
- 5º Un spectre d'énergie, soit entièrement discontinu, soit en partie discontinu, est toujours tel que la partie discontinue comprend un ensemble infini dénombrable de points.
- 3. Fonction indicatrice d'un spectre. Nous aurons avantage à représenter un spectre au moyen d'une fonction. Cette représentation peut être effectuée de diverses manières. Un ensemble spectral peut être représenté comme tout ensemble, par sa fonction caractéristique  $c(\zeta)$ :

$$c(\zeta) = \begin{cases} 1 & \text{si } \zeta \in \mathbb{A}_{A,Q} \\ 0 & \text{si } \zeta \in \mathcal{K} \longrightarrow \mathbb{A}_{A,Q} \end{cases}$$

K désignant le corps des nombres complexes.

Nous pouvons aussi, pour représenter un spectre, adopter la fonction caractéristique de l'ensemble complémentaire, c'est-à-dire représenter le spectre par la fonction  $C(\zeta)$  telle que

$$C(\zeta) = 1 - c(\zeta)$$

alors pour tout point  $\zeta$  appartenant au spectre, on a  $C(\zeta)=0$  et pour tout point n'appartenant pas au spectre, on a  $C(\zeta)=1$ . Pour les applications que nous aurons à faire de la fonction représentant un spectre, cette seconde façon selon laquelle la fonction représentative est nulle pour les valeurs spectrales sera plus commode. Mais pour les points x n'appartenant pas au spectre, la valeur de la fonction représentative est sans importance pourvu qu'elle soit non nulle. Nous appellerons fonction indicatrice d'un spectre donné, toute fonction S(x) remplissant les conditions suivantes :

1º S(x) est une fonction uniforme

$$2^{o} \quad S(x) \begin{cases} = 0 \text{ pour } x \in \mathbb{A}_{A,Q} \\ \neq 0 \text{ pour } x \in \mathcal{K} - \mathbb{A}_{A,Q}. \end{cases}$$

Quand dans l'ensemble des fonctions S(x) satisfaisant aux conditions précédentes, nous ferons choix d'une certaine fonction  $S_0(x)$ , nous l'appellerons fonction indicatrice typique du spectre. Ce sera le cas par exemple si parmi les fonctions S(x) se trouve une fonction usuelle.

4. Propriété de réunion. — Si un spectre  $A_{A,Q}$  est la réunion de deux ensembles  $A_1$  et  $A_2$  de telle façon que ou bien  $A_1$  et  $A_2$  sont sans partie commune ou bien les éléments de la partie commune sont comptés avec la somme des multiplicités qu'ils ont dans l'un et l'autre ensemble, alors toute fonction indicatrice du spectre  $A_{A,Q}$  est égale au produit d'une fonction indicatrice de l'un des spectres par une fonction de l'autre spectre :

$$S(\zeta) = S_1(\zeta) \cdot S_2(\zeta). \tag{1}$$

En effet la fonction  $S_1(\zeta)$  est nulle et n'est nulle que pour les éléments de  $A_1$ , de même  $S_2(\zeta)$  est nulle et n'est nulle que pour les éléments de  $A_2$ , donc  $S(\zeta)$  est nulle pour tout élément de  $A_1 \cup A_2$  et n'est nulle que pour les éléments de cet ensemble. Sur l'ensemble complémentaire de  $A_1 \cup A_2$ ,  $S(\zeta)$  prendra des valeurs arbitraires : si l'on a choisi pour  $S_1$  et  $S_2$  certaines fonctions indicatrices et si f(x) est une fonction arbitraire non nulle (de la forme  $e^{G(x)}$  si l'on fait la convention de se limiter aux fonctions entières, G(x) étant entière) on pourra poser

$$S_{\bullet}^{+}(\zeta) = f(\zeta) \cdot S_{1}(\zeta)$$

et ainsi on aura une fonction  $S(\zeta)$  qui prendra des valeurs arbitraires sur l'ensemble complémentaire de  $A_1 \cup A_2$ .

Réciproquement, étant donné un spectre  $A_{A,Q}$ , on pourra toujours le décomposer en deux ensembles  $A_1$  et  $A_2$  et écrire toute fonction indicatrice sous la forme (1),  $S_1$  et  $S_2$  étant des fonctions indicatrices pour chacun des spectres partiels  $A_1$  et  $A_2$ .

En effet il suffit de poser

$$S_{\mathbf{1}}(\zeta) = \begin{cases} S(\zeta) \text{ si } \zeta \in \mathbf{A}_1 \\ f_1(\zeta) \neq 0 \text{ si } \zeta \in \mathcal{K} - \mathbf{A}_1 \end{cases} \\ S_2(\zeta) = \begin{cases} S(\zeta) \text{ si } \zeta \in \mathbf{A}_2 \\ f_2(\zeta) \neq 0 \text{ si } \zeta \in \mathcal{K} - \mathbf{A}_2 \end{cases}$$

où  $f_1$  et  $f_2$  sont des fonctions arbitraires ne s'annulant pas, pour avoir des fonctions indicatrices pour chacune des parties  $\mathbf{A}_1$  et  $\mathbf{A}_2$  du spectre. Le produit  $S_1(\zeta).S_2(\zeta)$  est bien une fonction indicatrice pour le spectre complet car elle n'est nulle que pour  $\zeta \in \mathbf{A}_{A,Q}$  et prend des valeurs arbitraires hors du spectre. On peut alors choisir  $f_1$  et  $f_2$  telles que

$$f_1(\zeta).f_2(\zeta) = S(\zeta)$$
 pour  $\zeta \in \mathcal{K} \longrightarrow A_{A,Q}$ 

 $f_1$  et  $f_2$  étant arbitraires pour  $\zeta$  appartenant au spectre. On a bien alors

$$S(\zeta) = S_1(\zeta) . S_2(\zeta).$$

Cette propriété de factorisation des fonctions indicatrices est très importante. On a donc ce théorème :

Théorème. Si un spectre  $\mathbf{A}_{A,Q}$  est considéré comme la réunion de deux ensembles  $\mathbf{A}_1$  et  $\mathbf{A}_2$ , toute fonction indicatrice du spectre peut s'écrire comme le produit d'une fonction indicatrice du spectre  $\mathbf{A}_1$  par une fonction indicatrice du spectre  $\mathbf{A}_2$ , soit

$$S(\zeta) = S_1(\zeta) \cdot S_2(\zeta).$$

Cela peut être fait pour toute décomposition du spectre  $\mathbf{A}_{A,Q}$  en deux parties  $\mathbf{A}_1$  et  $\mathbf{A}_2$ .

5. Cas d'un spectre entièrement continu. — Soit un spectre entièrement continu, donc formé soit d'une droite, soit d'une demi-droite, soit de deux demi-droites, soit, plus généralement, d'une suite d'intervalles. Une fonction indicatrice du spectre est  $C(\zeta)$ , fonction caractéristique de l'ensemble complémentaire. Nous obtiendrons toute fonction indicatrice du spectre en multipliant  $C(\zeta)$  par une fonction uniforme  $f(\zeta)$  définie pour tout  $\zeta$  et qui ne s'annulle jamais, soit

$$S(\zeta) = f(\zeta) \cdot C(\zeta) \text{ avec } \mathbf{A}x \cdot f(x) \neq 0.$$

En effet ainsi  $S(\zeta)$  est nul pour tout point  $\zeta$  du spectre et seulement pour les points du spectre : dans le spectre  $C(\zeta) = 0$ , hors du spectre,  $C(\zeta) \neq 0$  et  $f(\zeta) \neq 0$ . En outre toute fonction indicatrice  $S(\zeta)$  peut être ainsi obtenue car si  $S_1(\zeta)$  est une fonction indicatrice choisie arbitrairement, on peut toujours définir une fonction  $f_1(\zeta)$  uniforme par

$$f_1(\zeta) = \begin{cases} S_1(\zeta) & \text{si } \zeta \in \mathcal{K} - \mathbf{A}_{A,Q} \\ \varphi_1(\zeta) & \text{si } \zeta \in \mathbf{A}_{A,Q} \end{cases}$$

où  $\varphi_1(\zeta)$  est une fonction arbitraire non nulle définie sur tout le spectre. Et ceci peut être fait pour toute fonction indicatrice  $S_1(\zeta)$ . Donc :

THÉORÈME: Toute fonction indicatrice d'un spectre entièrement continu peut être écrite comme le produit de la fonction caractéristique de l'ensemble complémentaire par une fonction arbitraire qui ne s'annule iamais.

Nous conviendrons de nous restreindre aux fonctions  $f(\zeta)$  entières. Alors on aura  $f(\zeta) = e^{G(\zeta)}$  si  $G(\zeta)$  désigne une fonction entière arbitraire qui

peut s'annuler.

Avec cette convention, toute fonction indicatrice d'un spectre entièrement continu sera de la forme:

$$S(\zeta) = e^{G(\zeta)} \cdot C(\zeta)$$

et comme fonction indicatrice typique nous adopterons

$$S_0(\zeta) = C(\zeta).$$

6. Cas d'un spectre mixte. — Soit un spectre mixte. Nous pouvons le décomposer en une partie continue et une partie discontinue, soit :

$$A_{A,Q} = A_c \cup A_d$$
.

Alors on a:

Théorème: Toute fonction indicatrice d'un spectre mixte peut être écrite comme le produit d'une fonction indicatrice du spectre discontinu par la fonction indicatrice typique du spectre continu (fonction caractéristique de l'ensemble complémentaire du spectre continu).

$$S(\zeta) = S_{d}(\zeta) \cdot C(\zeta)$$
.

En effet d'après le théorème précédent nous pouvons décomposer le spectre en sa partie continue et sa partie discontinue, soit

$$S(\zeta) = S_{1,d}(\zeta) \cdot S_{2,c}(\zeta)$$
.

Pour la partie continue, nous nous trouvons dans le cas d'un spectre entièrement continu. On peut donc poser

$$S_{2,c}(\zeta) = f(\zeta) \cdot C(\zeta)$$

où  $f(\zeta)$  est une fonction ne s'annulant pas.

Mais  $S_{1,d}(\zeta).f(\zeta)$  est une fonction indicatrice pour la partie discontinue; en effet, elle s'annule aux mêmes points que  $S_{1,d}(\zeta)$  et seulement en ces points. Posons alors:

$$S_{\rm d}(\zeta) = S_{\rm 1,d}(\zeta).f(\zeta).$$

On aura

$$S(\zeta) = S_{d}(\zeta) \cdot C(\zeta)$$

ce qui établit le théorème.

7. Fonction indicatrice d'un spectre discontinu. — Soit E<sub>i</sub> le i<sup>eme</sup> niveau d'un spectre discontinu sans niveaux dégénérés d'ordre infini.

Si la fonction  $S(\zeta)$  est connue, ses zéros nous

donnent le spectre cherché. Réciproquement, si le spectre est connu, nous pouvons former une infinité de fonctions indicatrices, ces fonctions ayant toutes pour zéros les valeurs spectrales  $E_i$ , chacune avec son ordre de multiplicité et celles-là seule-

Si nous connaissons seulement une partie du spectre, par exemple les n premiers niveaux, nous connaissons par cela même les n premiers zéros de la fonction indicatrice. Nous pouvons écrire

$$S(\zeta) = S_{P,n}(\zeta) . S_{1n}(\zeta)$$

où  $S_{P,n}(\zeta)$  est une fonction n'ayant pour zéros que  $E_1,..., E_n$  et  $S_{1n}$  une fonction dont les zéros sont les valeurs  $E_i$  pour i > n.

Une fonction  $S_{1,n}(\zeta)$  peut être écrite immédiatement : si k, désigne l'ordre de multiplicité de la valeur spectrale  $E_i$  nous aurons, en vertu d'un théorème d'algèbre bien connu:

$$S_{\mathbf{P},n}(\zeta) = \prod_{i=1}^{n} (\zeta - E_i)^{k_i}.$$

Une fonction telle que  $S_{P,n}$  correspondant seulement à une partie du spectre sera appelée indicatrice partielle. Une indicatrice partielle peut, comme ici, être un polynome quand elle ne correspond qu'à un nombre fini de niveaux ; elle peut être au contraire une fonction transcendante si elle correspond à une partie infinie dénombrable du spectre, par exemple aux niveaux  $E_{2p}$  d'ordre 2p; plus généralement à des niveaux  $E_p$  où p=f(n), n parcourant tous les entiers et f(p) n'ayant pour valeurs que certains entiers.

Une indicatrice partielle sera aussi une fonction  $S(\zeta)$  dont les zéros sont les valeurs spectrales E<sub>t</sub>, mais ces valeurs spectrales étant écrites sans leur ordre de dégénérescence. Pour un spectre fini (alors au moins un niveau est dégénéré d'ordre infini) on aura un polynome pour représenter une indicatrice simple du spectre. On appelle fonction indicatrice simple d'un spectre une fonction indicatrice partielle admettant comme zéros simples

toutes les valeurs spectrales.

8. Les facteurs primaires. — Considérons le cas d'un spectre discontinu sans dégénérescence d'ordre infini et sans point d'accumulation. Supposons connues les n premières valeurs spectrales. Nous pouvons utiliser l'indicatrice partielle  $S_{P,n}$ . Il est plus commode de lui donner la forme équivalente:

$$S_{\mathbf{P},n}^{+}(\zeta) = \prod_{i=1}^{n} \left(1 - \frac{\zeta}{E_i}\right)^{k_i}.$$

Remarquons que  $S_{P,n}(\zeta)$ .  $e^{q(\zeta)}$  est encore une indicatrice partielle si  $g(\zeta)$  est une fonction entière (en particulier le passage de  $S_{P,n}$  à  $S_{P,n}^+$  se fait par un facteur constant e<sup>a</sup>). Inversement toute fonction entière qui ne s'annule pour aucune valeur de  $\zeta$  est de la forme  $e^{\sigma(\zeta)}$ , donc  $S_{P,n}^+(\zeta) \cdot e^{\rho(\zeta)}$ , où  $g(\zeta)$  est une fonction entière arbitraire, est la forme générale de l'indicatrice partielle  $S_{P,n}$ . On peut alors choisir un facteur  $g_n(\zeta)$  de telle façon que si n tend vers l'infini,  $S_{P,n}^+(\zeta) \cdot e^{\rho_n(\zeta)}$  tende vers une fonction entière  $S(\zeta)$  qui soit l'indicatrice du spectre. Il y a naturellement une infinité de fonctions indicatrices équivalentes car si  $S(\zeta)$  en est une,  $S(\zeta) \cdot e^{\rho(\zeta)}$  en est une autre,  $g(\zeta)$  étant une fonction entière arbitraire.

Considérons alors toutes les valeurs spectrales  $E_i$  rangées suivant l'ordre croissant de module (au cas de valeurs positives et négatives ou complexes dans le spectre). A chaque valeur  $E_i$  non nulle correspond un polynome indicateur partiel

$$\left(1 - \frac{\zeta}{E_i}\right)^{k_i}$$

si  $k_i$  est l'ordre de multiplicité du niveau  $E_i$ . A ce polynome nous associons une fonction entière  $S_i$  indicatrice partielle du niveau  $E_i$ 

$$S_i = \left(1 - \frac{\zeta}{E_i}\right)^{k_i} \cdot e^{g_i(\zeta)}$$

où  $g_i(\zeta)$  est un polynome de degré v(i) qui se calcule par la méthode de Weierstrass du facteur primaire [1]. La fonction  $S_i$  sera appelée, d'après Weierstrass, facteur primaire.

Le degré v(i) du polynome  $g_i(\zeta)$  du facteur de convergence peut être choisi de telle façon que le produit

$$\prod_{i=n-1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{E_i}\right)^{k_i} \cdot \mathrm{e}^{g_i(\zeta)}$$

soit absolument et uniformément convergent dans tout cercle C de rayon R décrit de l'origine aussi grand que soit R.

Alors la fonction

$$S(\zeta) = \prod_{i=1}^{\infty} S_i(\zeta) = \prod_{i=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{E_i}\right)^{k_i} e^{g_i(\zeta)}$$

définie par le produit infini des facteurs primaires  $S_4$  construits selon la méthode de Weierstrass est l'indicatrice du spectre considéré.  $S(\zeta)$  s'annule pour toutes les valeurs spectrales avec le degré de multiplicité voulu et pour celles-là seulement.

Dans le cas où 0 serait un niveau d'ordre k, on mettrait  $\zeta^k$  devant le produit  $S(\zeta)$  écrit ci-dessus.

Ainsi à tout spectre discontinu sans point d'accumulation se trouve associée une indicatrice qui est une fonction entière.

9. Spectre discontinu à point d'accumulation. — Supposons maintenant qu'au lieu d'un spectre infini dénombrable sans point d'accumulation (donc pour lequel pour chaque N entier fixé, il existe un nombre n tel que  $E_n > N$ ) nous ayons au contraire un spectre présentant un point d'accu-

mulation, par exemple un spectre tel que

$$\lim_{n\to\infty}E_n=E_{\omega}.$$

Dans ce cas nous pouvons encore former une fonction analytique uniforme n'ayant comme zéros que les valeurs spectrales  $E_i$  et ayant pour point singulier essentiel le point  $E_{\omega}$  de l'axe réel. Dans ce cas encore, la méthode des facteurs primaires pour les valeurs  $E_i$  rangées de telle sorte que  $|E_i-E_{\omega}|$  ne croisse pas avec i, s'applique modifiée selon Émile Picard : on prend pour facteur primaire :

$$S_i(\zeta) = \left(1 - \frac{E_i - E_{\omega}}{\zeta - E_{\omega}}\right)^{k_i} e^{h_i(\zeta)} \tag{7}$$

où cette fois

$$h_i(\zeta) = \varphi_i\left(\frac{1}{\zeta - E_{\omega}}\right) = \sum_{k=1}^{k-1} \frac{1}{k} \left(\frac{E_i - E_{\omega}}{\zeta - E_{\omega}}\right)^k$$

et l'on obtient un produit infini qui converge pour toute valeur de  $\zeta$  différente de  $E_{\omega}$ .

La fonction S qu'on obtient ainsi est une fonction entière de  $\frac{1}{\zeta - E_0}$ , soit

$$S(\zeta) = G\left(\frac{1}{\zeta - E_0}\right)$$

dont l'unique singularité est le point essentiel  $E_{\omega}$  et dont les zéros sont les valeurs  $E_i$ .

10. Cas de plusieurs points d'accumulation. — Étant donnés n points d'accumulation, on peut ranger les valeurs spectrales par ordre croissant de valeurs absolues en utilisant des nombres transfinis, soit :

$$E_1, E_2, ..., E_n, ..., E_{\omega}, E_{\omega+1}, \\ E_{\omega+2}, ..., E_{2\omega}, E_{2\omega+1}, ..., E_{n\omega}.$$

Pour chaque point d'accumulation  $E_{k\omega}$  nous aurons une fonction entière  $G_k$  telle, que  $G_k\left(\frac{1}{\zeta-E_{k\omega}}\right)$  sera une indicatrice partielle et nous aurons

$$S(\zeta) = \prod_{k=1}^{n} G_k \left( \frac{1}{\zeta - E_{k\alpha}} \right). \tag{8}$$

Comme dans le cas où il n'y a qu'un seul point d'accumulation, la fonction  $S(\zeta)$  est définie à un facteur  $e^{g(\zeta)}$  près.

Mais au lieu de ranger les valeurs spectrales  $E_i$  par ordre croissant du module, il peut être plus intéressant de grouper les valeurs en « séries spectrales » constituant des suites infinies dénombrables dont chacune admet pour limite l'un des points d'accumulation. Une valeur spectrale sera ainsi caractérisée par deux indices. On effectue un nombre fini de permutations des valeurs spectrales de telle façon que chaque  $E_i$  de la suite

écrite ci-dessus devient égal à un  $E_{j,k}$  tel que : 1° le point d'accumulation de la suite des  $E_{j,k}$  est le  $k^{\text{tème}}$  point d'accumulation  $E_{k\omega}$ ; 2° pour tout j et tout p, on a  $|E_{j,k}| \leq |E_{j+p,k}|$ ; 3° pour j, k fixés et pour tout p tel que  $k+p \leq n$ , il existe un entier q tel que  $|E_{j,k}| \leq |E_{j+q,k+p}|$ . De cette façon  $S(\zeta)$  sera encore le produit de n fonctions comme précédemment

 $S(\zeta) = \prod_{k=1}^{n} G_{k}^{+} \left( \frac{1}{\zeta - E_{\omega,k}} \right)$ 

 $G_k^+$  différant de  $G_k$  au plus par un nombre fini de facteurs primaires. Chacune de ces fonctions facteurs  $G_k^+$  correspondant à une des séries spectrales. Ces séries seront fixées conformément aux règles usuelles. Une fonction  $S(\zeta)$  écrite sous cette forme est dite fonction indicatrice du spectre décomposé en séries spectrales. Dans le cas où zéro serait valeur spectrale d'ordre k, il faudrait encore mettre un facteur  $\zeta^k$ .

On voit donc finalement qu'à partir de tout spectre discontinu donné  $\{E_i\}$  (comprenant ou non des points d'accumulation) on peut construire une fonction indicatrice du spectre par la méthode des facteurs primaires de Weierstrass et ses généralisations, que le spectre soit complètement discontinu ou mixte.

11. Classification des spectres. — L'utilisation de la fonction indicatrice permet une classification

précise des spectres discontinus d'énergie : 1º on doit distinguer les spectres complètement discontinus des spectres mixtes; 2º pour les parties discontinues des spectres, on doit classer les spectres suivant le nombre de leurs points d'accumulation; 3° à chaque spectre sans points d'accumulation, et à chaque série spectrale dans le cas de points d'accumulation, se trouve associée une fonction entière. Le genre et l'ordre de cette fonction (genre au sens de Laguerre, ordre au sens de Borel [3]) caractérisent le genre et l'ordre du spectre; du genre et de l'ordre on tire des indications sur la façon dont s'écartent les niveaux  $E_{j+1} - E_j$  quand j croît. Les spectres concernant les exemples qu'on sait calculer effectivement en mécanique ondulatoire sans méthode d'approximation sont tous de genre zéro ou un; 40 on pourra classer les spectres plus finement selon la fonction entière constituant l'indicatrice typique. C'est ainsi que les spectres des exemples habituellement traités dans les livres de Mécanique ondulatoire sont tous exprimables soit par la fonction sinus soit par la fonction  $\Gamma$ , mais on peut citer des exemples de spectres liés à d'autres fonctions, notamment aux fonctions de Bessel et ne s'exprimant pas par des transcendantes usuelles.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Weierstrass, Ann. École Normale Sup., Paris, 1879.
  Goursat (E.), Cours d'analyse mathématique
  (Gauthier-Villars, Paris, 6º éd., 1942), II, 146-152.
  Valiron (G.), Théorie des fonctions (Masson, Paris, 2º éd., 1948), 423-435.
- [2] PICARD (E.), Traité d'analyse (Gauthier-Villars, Paris, 3° éd., 1926), II, 143-155.
- [3] Borel (E.), Leçons sur les fonctions entières (Gauthier-Villars, Paris, 1900). Boas (R. P.), Entire functions (Academic Press, New-York, 1954).

### ÉTUDE THÉORIQUE DU SPECTRE B DE Ra E

#### Par ROGER NATAF

Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires, Collège de France (1).

Sommaire. — On a ajusté le facteur de correction théorique, correspondant à l'interaction  $G_{\mathbf{e}}S + G_{\mathbf{t}}T(+ G_{\mathbf{p}}P)$  et à la transition  $1 - \to 0_+$ , au spectre expérimental de Plassmann et Langer [2], obtenant le meilleur accord avec :

$$\lambda \equiv \frac{G_{\rm S}}{G_{\rm T}} \cdot \frac{i \int \beta \stackrel{\rightarrow}{r}}{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{\sigma} \stackrel{\rightarrow}{\Lambda} \stackrel{\rightarrow}{r}} = 0.7 \mp 0.3 \text{ et } K \equiv \frac{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{\sigma}}{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{\sigma} \stackrel{\rightarrow}{\Lambda} \stackrel{\rightarrow}{r}} = 22 \mp 4.$$

La correction de rayon nucléaire non nul a été effectuée avec précision à l'aide d'un calcul nouveau (en prenant les valeurs des fonctions d'ondes électroniques à la surface effective de la charge nucléaire), et celle de longueur d'onde finie d'après [12].

A) Historique des études expérimentale et théorique. — 1º Forme du spectre. — Le spectre  $\beta$ — correspondant à la transition :  $^{210}_{88} \text{Ra} \, E_{127} \rightarrow ^{210}_{88} \text{Po}_{126}$  semble avoir une forme tout à fait anormale. Le facteur de correction C(W) dont il faut affecter la forme « statistique » des spectres permis pour obtenir le spectre expérimental mesuré par Plassmann et Langer [2], varie dans le rapport de 1 à 3,5 quand on passe de l'énergie E=1 MeV(voisine de l'extrémité  $E_0=1,155\,$  MeV) à  $E=100\,$  keV. Aucun des facteurs de correction usuels ne varie de manière aussi importante. On a pour cette transition log  $ft \approx 8$  (t = 5 j), ce qui le ferait classer dans les  $\Delta J = 2$ , oui (ordre d'interdiction n = 1); mais le facteur de correction correspondant (forme « a » de Marshak) a des variations faibles, tout à fait différentes. Le spectre est d'ailleurs bien simple, les recherches expérimentales les plus minutieuses ne décelant aucun y associé [6].

Rappelons que la forme des spectres permis est donnée par :

$$P_0(W) = \frac{G^2}{2\pi^3} |M|^2 W p q^2 \bar{L}_0 F_0(Z, W). \tag{1}$$

 $P_0(W)$  étant la probabilité par unité de temps d'émission d'un électron d'énergie totale comprise entre W et  $W+\mathrm{d}W\left(W=1+\frac{E}{m_0\,c^2}\right)$ .  $G^2$  est la constante universelle  $G_\mathrm{S}^2+G_\mathrm{T}^2$  de

l'interaction nucléon-leptons, tandis que  $|M|^2$ dépend du rapport  $X = \frac{G_{\mathrm{T}}^2}{G^2}$  et des éléments de matrice nucléaires  $\int 1, \int \overline{\sigma}$ :

(1) L'essentiel de ce travail a été effectué en 1954 (cf. [5]), mais certains calculs ont été repris à la fin de 1955, alors que l'auteur se trouvait à Edinburgh, Department of Math. Physics, en congé du Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires.

$$|M|^2 = X \left| \int \overrightarrow{\sigma} \right|^2 + (1 - X) \left| \int 1 \right|^2$$
, l'analyse des données expérimentales montrant que  $X \approx 0,50$  (cf. par ex. [7] et l'art. de mise au point [7b]).

Les autres facteurs dépendent de W et de Z du

novau final:

 $p = (W^2 - 1)^{1/2}$  impulsion de l'électron en

unité  $m_0c$ ;  $q=W_0-W$  impulsion du neutrino en unité

$$F_0(Z,W) = 4(2p\rho)$$
276–2 e $\frac{\pi \alpha ZW}{p} \frac{\left|\Gamma\left(\gamma_0 + i\frac{\alpha ZW}{p}\right)\right|^2}{\Gamma^2(2\gamma_0 + 1)}$  (2)

où  $\gamma_0=(1-\alpha^2Z^2)^{1/2}$ , suivant la notation de Rose [8], correspond au  $s_0$  de Konopinski et Uhlenbeck [9];  $\rho$  est la distance au centre moyenne du nucléon transformé dans la désintégration.  $F_0$  en dépend peu puisque  $\gamma_0 \approx 1$ , et n'en dépend de toute façon que par un facteur constant sur tout le spectre β.

$$L_0 \equiv \pi(2pWF_0)^{-1} (g + f - \frac{2}{2})$$
 (3)

où  $g_0, f_{-2}$  sont les fonctions d'onde radiales électroniques définies dans [8] (cf. § B) et calculées pour  $r = \rho$ .

On fait habituellement les approximations sui-

- 1) Le potentiel Coulombien qui agit sur l'électron émis est celui d'une charge Z ponctuelle, c'est-à-dire en  $-\frac{Ze^2}{r}$  jusqu'à r=0.
- 2) Les premiers termes des développements de  $g_0$ ,  $f_{-2}$  en série de puissances de  $p\rho = \rho/\lambda_e$ sont seuls conservés.
- (2) (3) correspond à des fonctions d'onde normées par intervalle d'énergie unité, tandis que [8] utilise la normalisation dans le volume unité : alors

$$L_0 \equiv (2p^2F_0)^{-1}(g_0^2 + f_{-\frac{3}{2}}).$$

Alors:

$$L_0 = \frac{1 + \gamma_0}{2}. \tag{4}$$

Le facteur  $\rho^{2-2\gamma_0}F_0$  est tabulé dans [10] tandis que  $\frac{1+\gamma_0}{2}F_0$  est donné dans [11] avec

$$\rho = 1.45 \times 10^{-13} A^{\frac{1}{3}} \text{ cm}.$$

a) Des expressions plus exactes que dans 2) ont été calculées par Rose, Perry et Dismuke [12] qui ont pris plusieurs termes des séries, avec  $\rho = 1.41 \times 10^{-13} \ A_{\overline{s}}^{1}$ , et donnent les valeurs de  $L_{0}(Z, p)$  avec une précision  $\sim 10^{-5}$ .

Djelepov et Zirianova [13] donnent  $L_0F_0(Z, E)$  avec  $\rho = 1,45 \times 10^{-13} \ A^{\frac{1}{3}}$  en prenant les 3 premiers termes des séries. La correction à 2) ainsi obtenue est appelée « correction de longueur d'onde finie » (finite de Broglie wave length).

b) D'autre part, l'approximation 1) est évidemment plus douteuse pour les noyaux lourds. En négligeant l'effet des électrons atomiques :

$$V(r) = -\frac{\alpha Z}{r}$$

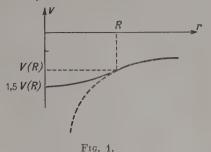
(avec les unités, telles que  $\hbar = c = m_0 = 1$ , utilisées pour mesurer W, p, etc...) pour r > R, si R est un rayon effectif de la charge nucléaire.

Si l'on suppose une répartition uniforme des charges nucléaires dans la sphère de rayon R, on a en écrivant la continuité du potentiel et de son gradient, la force électrostatique, à la surface de cette sphère :

$$V(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha Z}{R} + \frac{1}{2} \frac{\alpha Z}{R} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \text{ pour } r < R.$$
 (5)

Rose et Holmes [14] ont utilisé une forme un peu plus générale que (5) avec un terme en  $r^4$  tenant compte de la plus grande densité des charges vers la surface de la sphère (due à la répulsion Coulombienne des protons) — l'effet de ce terme étant d'ailleurs très faible — et calculé  $g_0$ ,  $f_{-2}$  pour  $\rho = R = 1,41 \times 10^{-13} \ A_{\overline{s}}^{1}$ . Ils donnent alors, par des courbes, la correction rela-

tive  $\Delta_0^L(Z,W)$  qu'il faut apporter à  $L_0$ , ou « correction de rayon nucléaire non nul » (non-vanishing nuclear radius).



c) Enfin, pour  $r \gg R$ , les électrons atomiques modifient V(r) d'où une « correction d'écran » qui affecte P(W). Celle-ci est donnée par Reitz [15], qui a utilisé pour déterminer le potentiel et les fonctions d'onde atomiques la méthode du champ self-consistent. Elle n'est d'ailleurs importante que pour les  $\beta^+$  vers la partie molle des spectres.

Si N(W) est le nombre de désintégrations comptées dans l'intervalle d'énergie W à W + dW, le facteur de correction C(W) est défini à un facteur constant près, par :  $C(W) = N(W) \cdot (Wpq^2F_0)^{-1}$ .

Ce facteur de correction conventionnel (cf. [9]) n'est pas en fait  $\frac{N(W)}{P_0(W)}$  si l'on ne néglige pas les variations de  $L_0$  dues aux différentes corrections cidessus. Nous calculerons donc:  $C'(W) = C(W)L_0^{-1}$  en effectuant toutes ces corrections. Le tableau I donne  $C'_{\exp}(W)$  à partir du spectre de Langer [1] qui a été utilisé dans [3, 4, 5] tel que  $E_0 = 1,17$  MeV  $(W_0 = 3,29)$ . Langer donne le diagramme de Kurie conventionnel  $\left(\frac{N}{WpF_0}\right)^{1/2}$ , en unités arbitraire, en fonction de W. On en déduit  $C_{\exp}$  par :

$$C^{1/2} = \frac{1}{q} \left( \frac{N}{WpF_0} \right)^{1/2},$$

puis  $\overline{C'}_{\text{exp}}$ , sans correction d'écran, en calculant  $L_0(W)$  exactement. [12] donne cette valeur par interpolation pour les différentes valeurs W, et Z=84, lorsqu'on néglige le rayon de la

#### TABLEAU I

W	q	· p	$(+)\sqrt{\frac{N}{WpF_0}}$	$C_{\tt exp}$	$L_0(R=0)$	$1 + \Delta_0^L$	$L_{0}$ .	, $\widetilde{C}_{ extsf{exp}}'$	S	$C_{\tt exp}'$
									-	
1,05	2,24	0,320			0,8666	0,920	0,797		0,945	
1,10	2,19	0,458	43,5	386,42	0,8656	0,919	0,7955	$485,76 \rightarrow 3,37$	0,954	3,46
1,20	2,09	0,663	39,5	357,21	0,8637	0,918	0,793	450,45 3,12	0,961	3,185
1,50	1,79	1,118	31	299,91	0,858	0,916	0,786	381,56 2,645	0,971	2,67
2	1,29	1,732	19	216,94	0,847	0,915	0,775	279,92 1,94	0,978	1,95
2,50	0,79	2,291.	10	160,225	0,835	0,905	0,756	211,94 1,47	0,980	1,47
3	0,29	2,828	3	107,02	0,824	0,901	0,742	$144,23 \to 1$	0,981	1
3,29	0	3,134	0		0.817	0,900	0,735	·	Ť	

(+) Les valeurs à partir de W=1,20 (E=120 keV) peuvent seules êtres prises en considération comme assez précises.

charge (R=0); d'autre part, nous avons pris  $\Delta_0^L$  dans [14] sur la courbe Z=83 sans interpolation (3).

La valeur de  $\overline{C'_{\text{exp}}}$  est normalisée à 1 pour W=3; enfin  $C'_{\text{exp}}$  est obtenu en divisant par le facteur de

correction d'écran s de [15].

plus petite, égale à — 0,006).

Nous donnons d'autre part les valeurs du coefficient de correction «  $\alpha$  » :  $C(W) = \frac{q^2}{9} L_0 + L_1$  où :  $L_1 \equiv \pi (2pWF_0)^{-1} \ \rho^{-2} (g_1^2 + f_{-3}^2)$  est obtenu exactement comme  $L_0$  (la correction  $\Delta_1^L$  étant beaucoup

TABLEAU II

W	$\frac{q^2}{9}L_0+L_0$
1,05	0,466
1,10	0,451
1,20	0,424
1,50	0,365
2	0,334
2,50	0,3885
3	0,527

Konopinski dans [16] avait pu interpréter la forme anormale du spectre avec une interaction T pure, en admettant que la transition était du type  $\Delta J = 2$ , non (n = 2). Mais, on sait maintenant que log  $ft \approx 13,5$  pour ces transitions. D'ailleurs  $C_2(T)$  est sensible aux corrections a) et b) pour les valeurs des paramètres (éléments de matrice nucléaires) réalisant l'ajustement. Rose et Holmes [14], effectuant ces corrections, ne peuvent plus ajuster  $C_2(T)$  aux valeurs expérimentales.

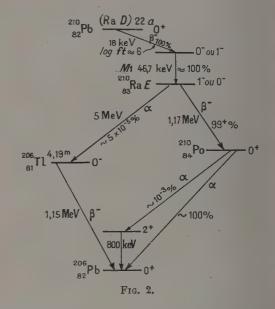
Par ailleurs, quelles que soient les sous-couches occupées par le  $83^{\text{me}}$  proton et le  $127^{\text{me}}$  neutron en dehors du cœur saturé (82, 126) on prévoit par le modèle en couches que  $_{83}\text{Ra}E_{127}$  à la parité (—). Suivant les hypothèses faites sur ces sous-couches, le moment angulaire calculé pour l'état fondamental est J=0 ou J=1: ainsi avec  $(h_{9/2})_p$  —  $(g_{9/2})_n$  on trouve J=0 [16, 17].

La transition correspondrait donc soit à  $0 \longrightarrow 0_+$ , soit à  $1 \longrightarrow 0_+$ . De toute façon, la forme anormale ne peut s'expliquer que par l'annulation des termes principaux du facteur de correction théorique  $C_1(W)$ , sans quoi il dépendrait très peu de W: en général, les formes expérimentale et théorique s'écartent très peu de la forme permise pour ces transitions  $\Delta J = 1$ , oui [18, 19].

Il résulte de cette annulation que  $C_1$  doit être en moyenne environ  $\left(\frac{\alpha Z}{2R}\right)^2$  fois plus petit que les  $C_1$  des transitions de même type pour les Z voisins (où cette annulation ne se produit pas), et

les ft doivent être dans le rapport inverse. Effectivement, pour

 $^{205}_{80} \mathrm{Hg}_{125} \rightarrow_{81} \mathrm{Tl}_{125}, \ ^{206}_{81} \mathrm{Tl}_{124} \rightarrow_{82} \mathrm{Pb}_{124}$  et  $^{209}_{82} \mathrm{Pb}_{127} \rightarrow_{83} \mathrm{Bi}_{126}$  on a log  $ft \simeq 5,5$  et ici  $\left(\frac{\alpha Z}{2R}\right)^2 \approx 250.$ 



'a) Transition  $0_- \rightarrow 0_+$ . Le facteur de correction est :

$$C_1 = C_{1,0}(T) + C_{1,0}(TP) + C_{1,0}(P).$$
 (6)

Le  $2^{\rm e}$  indice k des  $C_{n,k}$  désigne le moment angulaire total emporté par la paire électron-neutrino ; le premier n est l'ordre d'interdiction, qui correspond au moment orbital emporté par ces deux particules lorsqu'il peut être défini, c'est-à-dire lorsque les niveaux nucléaires initial et final peuvent être classés dans le schéma L-S (alors n=|L-L'|).

On montre que:

$$C_n(W) = \sum_k C_{n,k}(W) \tag{7}$$

en général, k pouvant prendre les valeurs :

$$\Delta J \equiv |J - J'| \, \leqslant \, k \, \leqslant \, J \, + \, J'$$

puisque  $\overrightarrow{k} = \overrightarrow{J} - \overrightarrow{J}' (\overrightarrow{J})$  correspondant au niveau initial,  $\overrightarrow{J}'$  au niveau final).

Ici k=0 est la seule valeur possible, et les interactions T, P interviennent seules, l'élément de matrice de S étant nul pour k=0 avec changement de parité. Cette transition serait donc l'une de celles où l'effet de la composante P de l'inter-

<sup>(3)</sup> Les auteurs de [14] utilisent des notations d'indice différentes et dénomment  $L_1, L_2, \ldots, L_{n+1} \ldots$  les  $L_0, L_1, \ldots L_n$  habituels, de sorte que leur  $\Delta_L^F$  correspond à notre  $\Delta_U^F$ ; la courbe à utiliser est alors (1,83).

action peut être observé : transitions  $\Delta J = 0$ , oui. Dans tous les autres cas, on trouve que les termes  $C_{nk}(TP)$ ,  $C_{nk}(P)$  sont négligeables devant les autres (4).

Petschek et Marshak [3] ont admis cette inter-

prétation de la transition. Posant alors :

$$\Gamma \equiv \frac{G_{\rm P}}{G_{\rm T}} \frac{-i \int \beta \gamma_5}{\int \overrightarrow{\beta \sigma} \cdot \overrightarrow{r}}$$

$$\frac{C_1}{G_{\rm T}^2 \left| \int \overrightarrow{\beta \sigma} \cdot \overrightarrow{r} \right|^2} = M_0 + \frac{2}{3} q N_0 + \frac{q^2}{9} L_0$$

$$+ 2\Gamma \left( N_0 + \frac{q}{3} L_0 \right) + \Gamma^2 L_0$$
où: 
$$\begin{cases} M_0 \equiv \pi (2pWF_0)^{-1} \ \rho^{-2} (g_{-\frac{2}{3}} + f_0^2) \\ N_0 \equiv \pi (2pWF_0)^{-1} \ \rho^{-1} (f_0 g_0 - f_{-2} g_{-2}) \end{cases}$$
(9)

sont donnés dans [12], comme  $L_0$ ,  $L_1$ , avec la correc-

Petschek et Marshak trouvent alors un bon accord avec  $C_{\rm exp}$  de Langer [1], pour  $\Gamma=12.8$ , cette valeur étant voisine de celle qui annule le terme principal de  $C_{\rm l}$ , indépendant de W:  $M_0 \approx \left(\frac{\alpha Z}{2\,\rho}\right)^2, N_0 \approx -\frac{\alpha Z}{2\,\rho}, L_0 \approx 1\,{\rm en}\,{\rm négligeant}$ 

la correction b) d'où ce terme principal:

$$\left(\frac{\alpha Z}{2\,\rho}\right)^2 - 2\Gamma\frac{\alpha Z}{2\,\rho} + \,\Gamma^2 \equiv \left(\frac{\alpha Z}{2\,\rho} - \Gamma\right)^2$$

s'annulant pour

$$\Gamma=rac{lpha Z}{2\,
ho}=14~{
m pour}~r_0=1,43\, imes\,10^{-13}~{
m cm}$$
utilisé dans [3].

Malheureusement, on trouve que 
$$\left| \frac{i \int \beta \gamma_5}{\int \beta \stackrel{\longrightarrow}{\sigma}, r} \right| \ll \frac{v}{c \rho}$$

l'élément nucléaire  $\int \beta \gamma_5$  étant nul à l'ordre  $\frac{v}{c}$ (v vitesse moyenne du nucléon) il en résulte que la valeur de  $|G_{\rm o}/G_{\rm T}|$  correspondant à  $\Gamma \approx 13$  est très élevée :  $|G_{\rm o}/G_{\rm T}| \approx 150$  d'après le calcul de Alaga et Kofoed-Hansen [20], et il est difficile d'admettre une proportion si élevée d'interaction P.

β) Transition 
$$1_- \to 0_+$$
.  $-$ 

$$C_1 = C_{1,1}(T) + C_{1,1}(TS) + C_{1,1}(S)$$
(10)

k=1 étant la seule valeur possible, et l'élément de matrice de P étant nul pour cette avec n=1.

Posant

$$K \equiv \frac{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{\alpha}}{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{\sigma} \stackrel{\rightarrow}{\wedge} \stackrel{\rightarrow}{r}} \quad \text{et} \quad \lambda \equiv \frac{G_{S}}{G_{T}} \frac{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{r}}{\int \beta \stackrel{\rightarrow}{\sigma} \stackrel{\rightarrow}{\wedge} \stackrel{\rightarrow}{r}}$$

et

$$\frac{C_{1}}{G_{1}^{2}\left|\int\beta\stackrel{\rightarrow}{\sigma}\stackrel{\rightarrow}{\wedge}^{r}\right|^{2}} = \begin{cases} M_{0} - \frac{2q}{3}N_{0} + \frac{q^{2}}{6}L_{0} + \frac{L_{1}}{2} - 2K\left(-N_{0} + \frac{q}{3}L_{0}\right) + K^{2}L_{0} \\ + 2\lambda K\left(N_{0} + \frac{q}{3}L_{0}\right) + 2\lambda(M_{0} - L_{1}) + \lambda^{2}\left(M_{0} + \frac{2q}{3}N_{0} + \frac{q^{2}}{3}L_{0} + 2L_{1}\right). \end{cases}$$
(11)

Petschek et Marshak avaient trouvé impossible l'ajustement de cette expression à  $C_{\text{exp}}$  par un

choix convenable de K,  $\lambda$ .

La correction b) était effectuée à l'aide des courbes de [14] comme dans le cas α): toutes les corrections sont ici importantes à cause de l'annulation du terme principal. Mais Yamada [4] avait critiqué la précision des calculs de [3]: l'interpolation des valeurs  $M_0$ ,  $N_0$ ,  $L_0$  sur les courbes de [14] est ici insuffisante, les petites variations de ces quantités en fonction de  $\overline{W}$  étant importantes.

D'autre part, cet auteur trouvait un ajustement possible de (11) à  $C_{\text{exp}}$ : soit en effectuant par un nouveau calcul les corrections a) et b) ainsi que des corrections pour tenir compte des variations des fonctions radiales électroniques à l'intérieur du noyau (ce qui complique beaucoup là question par l'introduction de nouveaux éléments de matrice nucléaires: cf. [4, 21]), soit en négligeant toutes

(4) Pratiquement, dans le cas général, seuls les premiers termes de (7) :  $k=\Delta J,~\Delta J+1$  sont à considérer, les autres étant négligeables.

corrections : d'après un résultat de cet auteur, qui nous paraît peu justifié, les corrections s'annuleraient aussi quand le terme principal de  $C_1$ s'annule.

Nous avions donc repris la question en 1954 [5]. effectuant de nouveaux calculs pour tenir compte de l'effet principal de la correction b), et trouvé les résultats suivants:

avec  $\alpha$ ) excellent accord de  $C_1(W)$  avec  $C_{exp}$  de [1] pour  $\Gamma = 13.7$  en prenant  $r_0 = 1.20 \times 10^{-13}$  cm, qui semble être une valeur plus exacte du rayon élémentaire nucléaire que 1,4 × 10<sup>-13</sup> d'après l'étude des atomes mésiques et de la diffusion aes électrons de ~ 100 MeV. On a négligé les variations des fonctions d'onde électroniques dans le noyau, prenant  $\rho = R$ ;

avec  $\beta$ ) bon accord pour  $\lambda = 0.85$  et K = 24: ces valeurs étaient obtenues, dans les mêmes conditions qu'en α), mais en ajustant aux rapports expérimentaux C'(W = 1,2) : C'(W = 2) : C'(W = 3) au lieu du seul rapport C'(W = 1,2) : C'(W = 3).

A cette époque, les mesures de Fred et al. [22]

utilisant la méthode de Rabi sur jet atomique semblaient montrer que J=0 pour  $\mathrm{Ra}E,$  son moment magnétique paraissant nul.

Cependant certains auteurs trouvaient la résolution de son appareillage insuffisante pour conclure

avec certitude (5).

2º RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DONNANT DES INDICATIONS SU LE SPIN DE RaE. — Le noyau parent de RaE est 210 RaD. Nous donnons dans la figure 2 les schémas des désintégrations de RaD au noyau stable final °00°Pb. Le spectre  $\beta$ – associé à la transition :  $_{82}$ Pb $_{128}$   $\rightarrow$   $_{83}$ Ra $E_{127}^*$  (46,7 keV) de période 22 a, est très mou ( $E_0=48~{\rm keV}$ ) et n'a pu être observé que récemment au spectromètre à scintillation, ou à la chambre d'ionisation contenant <sup>210</sup>Pb sous forme de plomb-tétraéthyle [23]. Les mesures faites avec le plus de soin (Wu et al. [6] J. Hughes utilisant le compteur proportionnel (6)) montrent qu'il y a un seul y de 46,7 keV en coïncidence avec β-; certains auteurs avaient trouvé d'autres y en faible proportion, mais ce résultat semble dû à des impuretés identifiées par Hughes. Le  $\log t \approx 6$  pour cette transition est en accord avec le changement de parité indiqué par le modèle en couches, comme on l'a vu pour les transitions de ce type ( $\Delta J = 0$  ou 1, oui) avec les noyaux voisins: 205Hg, etc... RaE\* (46,7 keV) est donc un niveau 0\_ ou 1\_. D'autre part, les mesures de  $e_{\rm L}/\gamma = 16 \text{ et } L_{\rm T}/L_{\rm HI}/L_{\rm HI}/M = \bar{1}, 0/0, 9/0, 019/0, 029 [24]$ indiquent sans ambiguïté que le rayonnement γ est du type M<sub>1</sub>, d'où un état 1--, ou 0--, ou 2-- pour RaE dans son état fondamental. L'hypothèse  $2^- \rightarrow 0_+$ pour  $RaE \rightarrow Po$  étant exclue, on l'a vu, par la forme du spectre, il reste toujours les hypothèses α)

Il faut d'ailleurs expliquer que la transition  $\beta$ —directe de  $^{210}$ Pb au niveau fondamental de RaE n'ait pas été observée avec certitude, alors qu'elle est du même groupe  $\Delta J=1$ , oui que celle de 18 keV, avec une valeur  $E_0$  supérieure. Si l'on suppose que le 83° proton occupe la sous-couche  $h_{9/2}$  et le 127° neutron  $i_{11/2}$  les transitions :

Pour le neutron transformé :  $i_{11/2} \longrightarrow h_{9/2}$  dans les deux cas.

Ceci donnerait dans les deux cas les mêmes rapports des éléments de matrice nucléaires, en considérant le neutron isolé. Les couplages des moments angulaires du n et du p indiqués ci-dessus ne modifient pas ce rapport. La même compensation qui joue pour le C(W) de la seconde transition doit donc jouer aussi pour la première, conduisant à un

(8) Communication privée.

log  $ft \approx 8$ . Le raisonnement reste le même si l'on fait d'autres hypothèses sur les sous-couches occupées (sans mélanges de configurations différents).

Il faut noter que Wu et al. [6] ont observé au compteur à scintillation  $8 \pm 5$  % de désintégrations de RaD inexpliquées, compte tenu des divers rayonnements primaires ( $\beta$  et  $\gamma$ ) et secondaires (raies X de réarrangement, électrons Auger, etc...), ce qui pourrait s'accorder avec l'intensité prévue pour la transition de 65 keV (environ 50 % avec des éléments de matrice égaux à ceux de Ra E). Le spectre d'impulsions de Jaffé et Cohen [23] indique aussi un résidu de 10 % dont ils n'ont pas tenu compte en raison des incertitudes sur-la correction d'effet de paroi du compteur (7).

Alors que ces études ne donnent pas de résultat précis sur J de RaE, la mesure directe de K. F. Smith [25] a infirmé celle de Fred et al. donnant un moment magnétique petit mais non nul pour RaE, compatible avec J=1 seulement,

et un facteur gyromagnétique petit.

B) Calcul des corrections dues à l'extension de la charge nucléaire. — En 1954, divers auteurs ont eu connaissance du résultat de Smith par communication privée, et ont essayé d'ajuster le spectre expérimental à l'aide de β). Ces auteurs, s'appuyant sur le résultat de Yamada, n'ont pas effectué les corrections b).

1. — Plassmann et Langer [28] ont publié une table de valeurs N(p) précises à 1 % pour p < 2,7 (W < 2,9), les valeurs de p étant données à 0,1 % Le facteur  $C_{\rm exp.}(W)$  obtenu est sensiblement différent de celui de Langer et Price, mais ceci conduit essentiellement à changer la valeur  $W_0$  de 3,29 à 3,26, comme on le verra dans le § C. Leur ajustement conduit à des valeurs de  $\lambda$  (qu'ils appellent  $\xi_1$ ) pouvant varier de 0,17 à 2,0, K variant corrélativement de 23,7 à 62,8 ; les valeurs optima sont  $\lambda = 0,2$  et K = 24,3.

2. — Lee-Whiting [26] effectue l'ajustement avec le spectre ancien [1] et obtient le meilleur

pour  $\lambda = 1.0$  et K = 42.9.

Nous avons récemment repris les calculs pour améliorer le calcul de correction de rayon non nul, et pour effectuer l'ajustement sur [2] au lieu de [4]. D'autre part, nous voulions obtenir des valeurs limites pour  $\lambda$ , K, compte tenu des erreurs expérimentales. Les valeurs de  $\lambda$  peuvent être importantes pour la comparaison avec les prévisions du modèle en couches, et éventuellement pour obtenir le signe relatif de  $G_{\mathbb{S}}$  et  $G_{\mathbb{T}}$ , question qui est discutée dans [26]. Pendant que ces calculs étaient

<sup>(5)</sup> Ce point nous avait été signalé par le Pr M. E. Rose, au cours d'un échange de lettres sur cette question.

<sup>(7)</sup> Ce point nous a été signalé par W. Stanners qui pense avoir mis aussi en évidence ces électrons en proportion ~ 12 % par une étude à l'aide des émulsions nucléaires, et prépare une expérience suivant la technique de Jaffé et Cohen (communication privée de W. Stanners et Dr Ross).

en cours, nous avons reçu la prépublication de H. Takebe, S. Nakamura et M. Taketani [27] qui ont effectué des calculs très complets des corrections avec différentes valeurs de  $r_0$ . Leurs valeurs ajustées possibles λ, K couvrent des intervalles beaucoup plus étendus que les nôtres.

La correction b) implique le calcul exact des

fonctions  $g_0$ ,  $f_0$ ;  $g_{-2}$ ,  $f_{-2}$  (et  $g_1$ ,  $f_{-3}$ ) contenues dans  $L_0$ ,  $M_0$ ,  $N_0$  (et  $L_1$ ).

L'indice que nous utilisons d'après [8] est  $-\varkappa - 1$  où :  $\varkappa = \pm \left(j + \frac{1}{2}\right)$  correspond aux

2 solutions de parités  $(-1)^{j\pm\frac{1}{2}}$ , correspondant au même moment angulaire j, de l'équation de Dirac. Sous forme matricielle, les équations couplées

pour  $f_{-x-1}$   $g_{-x-1}$  s'écrivent :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\varkappa - 1}{r} & -[W - 1 - V(r)] \\ W + 1 - V(r) & -\frac{\varkappa + 1}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \quad (12)$$

où nous prenons la forme (5) de V(r) pour r < R, et  $V(r) = -\frac{\alpha Z}{r}$  pour r > R. La solution intérieure f(i), g(i) et la solution extérieure f(e), g(e) doivent, être égales à la surface r = R.

Considérons  $f_0^{(i)}$ ,  $g_0^{(i)}$  correspondant à

$$\varkappa = -1\left(j = \frac{1}{2}\right).$$

Posant  $x \equiv r/R$  et  $a \equiv \frac{\alpha Z}{2}$ , (12) avec (5) s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}f_0}{\mathrm{d}x} = -\frac{2}{x}f_0 + (WR - R + 3a - ax^2)g_0 \\ \frac{\mathrm{d}g_0}{\mathrm{d}x} = (WR + R + 3a - ax^2)f_0. \end{cases}$$
 (13)

En y substituant les développements en série :  $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \binom{f}{g} = \begin{pmatrix} \frac{\varkappa - 1}{r} & -[W - 1 - V(r)] \\ W + 1 - V(r) & -\frac{\varkappa + 1}{r} \end{pmatrix} \binom{f}{g}$  (12)  $f_0 = \sum_{n=1}^{\infty} c_n x^n, \ g_0 = \sum_{n=0}^{\infty} d_n x^n \text{ domant la solution régulière pour } x = 0, \text{ on obtient les séries :}$ 

$$\begin{cases}
d_0^{-1}f_0^{(4)} = -\frac{b-R}{3}x + \frac{1}{10}\left[2a + b^2\frac{b-R}{3}\right]x^3 - \frac{3a}{70}b^2x^5 + \frac{b}{54}\left(a^2 + \frac{8ab^2}{105}\right)x^7 \dots \\
d_0^{-1}g_0^{(4)} = 1 - \frac{b^2}{6}x^2 + \frac{2}{15}a(b+R)x^4 - \left(\frac{a^2}{30} + \frac{4ab^2}{315}\right)x^5 + \dots
\end{cases}$$
(14)

avec  $b \equiv 3a + WR$ ,  $d_0$  étant arbitraire.

Ces séries alternées sont assez rapidement convergentes, les coefficients de x<sup>n</sup> décroissant ; l'erreur commise en prenant (14) est inférieure aux premiers termes négligés (< — 0,000255 pour  $d_0^{-1} f_0^{(i)}$ , + 0,000740 pour  $d_0^{-1} g_0^{(i)}$  avec x = 1)-

On obfient de même

$$\begin{cases} (d_{-2})^{-1} f_{-2}^{(i)}(W, R) = d_0^{-1} g_0^{(i)}(-W, -R) \\ (d_{-2})^{-1} g_0^{(i)}(W, R) = d_0^{-1} f_0^{(i)}(-W, -R). \end{cases}$$

On a ainsi:

$$\frac{f_0^{(i)}}{Rg_0^{(i)}} = -\frac{2}{5} \frac{\alpha Z}{R} (1 + \theta - \varepsilon) \tag{15}$$

à la surface du noyau x = 1.

 $\theta \sim -0.10$  ne change pas quand on remplace W, R par — W, — R,

 $\hat{\epsilon} \approx 0.027$  change de signe par cette substitution.

De même:

$$\frac{g^{(i)}}{Bt^{(i)}} = \frac{2}{5} \frac{\alpha Z}{R} \left( 1 + \theta + \varepsilon \right). \tag{15b}$$

Avec (14), on obtient les expressions suivantes pour  $\theta$ ,  $\varepsilon$ , qui permettent de calculer  $\theta \pm \varepsilon$ , avec une précision de 0,50 % environ pour plusieurs valeurs de W dans l'intervalle 1,05 à 3,29 (θ y varie notablement ~ 40 % tandis que ε n'y varie pratiquement pas):

$$\begin{split} \theta &= \left(\frac{5WR}{12a} - \frac{b^3}{4a} + \frac{37b^2}{138} - \frac{169ab}{1080} \right. \\ &\qquad \left. - \frac{b^3}{567} + \frac{a^2}{30} + \frac{4ab^2}{315}\right) (1 + U)^{-1} \end{split}$$

$$\begin{split} \varepsilon &= \left(\frac{5R}{12a} - \frac{b^2R}{24a} + \frac{2aR}{15}\right)(1+U)^{-1} \\ &\quad \text{avec } U = -\frac{b^2}{6} + \frac{2ab}{15} - \frac{a^2}{30} - \frac{4ab^2}{315} \end{split}$$

Pour que  $f^{(i)} = f^{(e)}$ ,  $g^{(i)} = g^{(e)}$  (16) il faut et suffit que les valeurs des rapports (15) à la surface intérieure du noyau soient égales aux valeurs correspondantes à la surface extérieure, calculées avec  $f^{(e)}$ , g(e). Ces dernières fonctions ne sont plus alors les f, g régulières à l'origine quand  $V(r) = -\alpha Z/r$ jusqu'en r=0, données dans [8], mais des combinaisons linéaires des f, g et des f,  $\overline{g}$  solution non régulière pour ce potentiel, obtenue en changeant γo en  $-\gamma_0$  (généralement  $\gamma_n$  en  $-\gamma_n$ ) dans les expres-

$$\left(\frac{f}{g}\right)_{-\mathbf{x}-\mathbf{1}} = (1 \mp W)^{1/2} N(\gamma) \left[ e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r} + i\eta} \left( \gamma + i\frac{\alpha ZW}{p} \right) \mathcal{F} \left( \gamma + 1 + i\frac{\alpha ZW}{p}, 2\gamma + 1; 2ipr \right) \mp CC \right]$$

$$\gamma = \sqrt{\mathbf{x}^2 - \alpha^2 Z^2} \text{ en général } (\gamma_0 \text{ pour } \mathbf{x} = \pm 1, \text{ etc...})$$
(17)

$$\eta = \frac{1}{2} \left[ \text{Arg} \left( - \varkappa + i \frac{\alpha Z}{p} \right) - \text{Arg} \left( \gamma + i \frac{\alpha Z}{p} \right) \right]$$
(18)

$$N(\gamma) = \left(\frac{p}{\pi}\right)^{1/2} (2pr)^{\gamma-1} e^{\frac{\pi \alpha ZW}{p}} \frac{\left|\Gamma\left(\gamma + i\frac{\alpha ZW}{p}\right)\right|}{\Gamma(2\gamma + 1)}$$
(19)

 $\mathcal{F}(a, b; x)$  fonction « hypergéométrique confluente » dont le développement en puissances de x est connu.

Ainsi:

$$\begin{cases} f^{(e)} = Bf + C\overline{f} \\ g^{(e)} = Bg + C\overline{g} \end{cases}$$

H = C/B s'obtient en écrivant la relation indiquée:

$$\frac{f^{(e)}}{g^{(e)}} = \frac{f + H\overline{f}}{g + H\overline{g}} = \frac{f^{(i)}}{g^{(i)}}$$
 (20)

B est ensuite obtenu en normant la fonction d'onde : cette normalisation fait intervenir seulement les valeurs asymptotiques de f, g pour r très grand, donc les expressions de  $f^{(e)}$ ,  $g^{(e)}$  seules.

Finalement, on peut satisfaire à (16) par le choix de la constante  $d_0$  ou  $d_{-2}$ .

1º Puisque (20) doit être satisfaite, on peut obtenir à l'aide de (15) les expressions de  $f_0^{(c)}$ ,  $g_0^{(c)}$  en fonction de  $g_0^{(c)}$ ,  $f_0^{(c)}$  et de  $\theta$ ,  $\epsilon$  en les portant dans (8)  $M_0 \propto (g_0^{(c)})^2 + (f_0^{(c)})^2$ ,  $N_0 \propto f_0^{(c)} g_0^{(c)} - f_0^{(c)} g_0^{(c)}$  on obtient ces quantités en fonction de  $L_0 \propto (g_0^{(c)})^2 + (f_0^{(c)})^2$  et  $P_0 \propto (g_0^{(c)})^2 - (f_0^{(c)})^2$ , (et de  $\theta$ ,  $\epsilon$ ) seulement:

$$\begin{cases} M_0 L_0^{-1} = \frac{4}{25} \frac{\alpha^2 Z^2}{R^2} \left[ (1+\theta)^2 + \varepsilon^2 - 2 \varepsilon (1+\theta) P_0 L_0^{-1} \right] \\ N_0 L_0^{-1} = -\frac{2}{5} \frac{\alpha Z}{R} \left[ 1 + \theta - \varepsilon P_0 L_0^{-1} \right]. \end{cases}$$
 (21)

 $\varepsilon^2$  étant petit, ces expressions sont telles que  $M_0L_0\approx N_0^2$  comme dans le cas où l'on néglige la correction b).

En les portant dans (11), et introduisant les paramètres ξ, η par :

$$\xi = \frac{\lambda - 1}{\lambda + 1}$$
 et  $K = \left(\frac{2\alpha Z}{5R} + \eta\right) (1 + \lambda)$ 

(l'annulation des termes principaux de  $C_1$  est réalisée pour  $\eta \approx 0$ , donc on trouvera  $\eta < 1$ ), on obtient :

$$C'(1+\lambda)^{-2} = \left\{ \left( \eta + \xi \frac{q}{3} - \frac{2\alpha Z}{5R} \theta \right)^2 + \frac{4\alpha Z \varepsilon}{5R} P_0 L_0^{-1} \left( \eta + \xi \frac{q}{3} - \frac{2\alpha Z}{5R} \theta \right) + \left( \frac{2\alpha Z \varepsilon}{5R} \right)^2 + \frac{(3\xi + 1)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} \right\} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(\xi + 3)^2}{8} \frac{q^2}{9} + \frac{(2\pi Z \varepsilon)^2}{8} L_1 L_0^{-1} + \frac{(2\pi$$

ou encore:

$$C'(1+\lambda)^{-2} = \left(\eta + \xi \frac{q}{3} + G\right)^2 + D + \frac{(3\xi + 1)^2}{8}E + \frac{(\xi + 3)^2}{8}\frac{q^2}{9}$$
 (22)

avec

$$G \equiv -\frac{2\alpha Z}{5R} \theta + \frac{2\alpha Z\varepsilon}{5R} P_0 L_0^{-1}$$

$$D \equiv \left(\frac{2\alpha Z\varepsilon}{5R}\right)^2 (1 - P_0^2 L_0^{-2}) ; E \equiv L_1 L_0^{-1}$$

(22) présente l'avantage sur (11) qu'il n'y figure pas de différences très petites pour  $\eta \approx 0$ , entre des quantités grandes, en  $M_{\odot}$ ,  $N_{\odot}$ ,  $L_{\odot}$ 

des quantités grandes, en  $M_0$ ,  $N_0$ ,  $L_0$ . Le calcul des variations de C' en fonction de W pour  $\eta \approx 0$  pourra donc être beaucoup plus précis avec (22) qu'avec (11).

D'autre part, la correction b) est beaucoup plus petite sur  $g_0$ ,  $f_{-2}$  (donc sur  $L_0$ ,  $P_0$ ) que sur  $f_0$ ,  $g_{-2}$  (donc sur  $M_0$ ,  $N_0$ ) comme il est montré dans [14]. On peut donc prendre (22) avec  $L_0$ ,  $P_0$  sans correc-

tions :  $P_0L_0^{-1} = \frac{\gamma_0}{W}$  ce qui est d'autant plus légitime qu'il figure seulement dans un terme en  $\epsilon$  petit.

La correction b) sur  $L_1$  est encore plus petite que sur  $L_0$ ,  $L_1$  correspondant à des états p ou  $d\left(j=\frac{3}{2}\right)$  de l'électron au lieu de s, ce qui est bien le résultat de [14]. On peut donc négliger toute autre correction en utilisant (22), ce que nous avions fait pratiquement dans [5]: en fait, nous avions les corrections a), b) pour  $L_0$ ,  $L_1$  d'après [12] et [14], et la correction a) seulement pour  $P_0$ 

d'après [12] (9), bien qu'elles soient données avec la valeur  $r_0=1,44\times 10^{-13}$  cm, différente de  $r_0=1,20\times 10^{-13}$  utilisée dans notre calcul de R,  $\theta$ ,  $\varepsilon$ .

2º Effectuons le calcul complet pour  $P_0$ ,  $L_0$ , montrant d'ailleurs que l'approximation ci-dessus est légitime.

Négligeant la correction a) (on admet que a) et b) sont additives) on prend  $\mathcal{F} = \mathcal{F}^* = 1$  et  $e^{\pm ipr} = 1$  dans (17), d'où:

$$\begin{cases} g_0 = \sqrt{2} \ N(\gamma_0) A_1 & \overline{g}_0 = \sqrt{2} \ N(-\gamma_0) A_3 \\ f_0 = -\sqrt{2} \ N(\gamma_0) A_2 & \overline{f}_0 = -\sqrt{2} \ N(-\gamma_0) A_2 \end{cases}$$
 et:

$$\begin{cases} f_{-2} = \sqrt{2} N(\gamma_0) A_4 & \overline{f}_{-2} = \sqrt{2} N(-\gamma_0) A_2 \\ g_{-2} = -\sqrt{2} N(\gamma_0) A_3 & \overline{g}_{-2} = -\sqrt{2} N(-\gamma_0) A_1 \end{cases}$$

avec:

$$\begin{split} A_1 & \equiv [(1 \, + \, \gamma_0) \; (W \, + \, 1) - \alpha^2 Z^2]^{1/2} \; ; \\ A_2 & \equiv [(1 \, - \, \gamma_0) \; (W \, - \, 1) \, + \, \alpha^2 Z^2]^{1/2} \; ; \\ A_3 & \equiv [(1 \, - \, \gamma_0) \; (W \, + \, 1) \, - \, \alpha^2 Z^2]^{1/2} \; ; \\ A_4 & \equiv [(1 \, + \, \gamma_0) \; (W \, - \, 1) \, + \, \alpha^2 Z^2]^{1/2}. \end{split}$$

(8) Rappelons que nous prenons  $\rho=R$  dans les f,g qui sont donc les  $f^{(e)},g^{(e)}$  et les  $f^{(i)},g^{(i)}$  également, d'après (16). (9)  $P_0$  n'est pas considéré dans [14].

Posons:  $-\rho_0 \equiv \frac{f_0^{(i)}}{g_0^{(i)}}$  dont les valeurs résultent de (15) et écrivons (20) pour  $f_0$ ,  $g_0$ :

$$\frac{\Phi_0 A_2 + H_0 A_4}{\Phi_0 A_1 + H_0 A_2} = \rho_0 \quad (23),$$

si l'on pose aussi :

$$\Phi_0\!\equiv\!\frac{N(\gamma_0)}{N(-\gamma_0)}\,(2pR)^{\rm 2YO}\left|\frac{\Gamma\left(\gamma_0+i\,\frac{\alpha\,ZW}{p}\right)}{\Gamma\left(-\gamma_0+i\,\frac{\alpha\,ZW}{p}\right)}\right|\cdot\frac{\Gamma(-2\,\gamma_0+1)}{\Gamma(2\,\gamma_0+1)}.$$

Si 
$$H_0 \equiv \Phi_0 \, k_0$$
,  $k_0$  résulte de (23) : 
$$k_0 = \frac{\rho_0 A_1 - A_2}{A_4 - \rho_0 A_3}. \tag{24}$$

De même, posant  $\rho_{-2} \equiv \frac{g_{-2}^4}{f^{(b)}}$  dont les valeurs résultent de (15b) et écrivant (20) pour  $f_{-2}$ ,  $g_{-2}$  on obtient :

$$H_{-2} = \Phi_0 k_{-2} \text{ avec } k_{-2} = \frac{\rho_{-2} A_4 - A_8}{A_1 - \rho_{-2} A_2}.$$
 (25)

Utilisant la relation:

$$\Gamma\left(-\gamma_{0}+i\frac{\alpha ZW}{p}\right) = \pi\left[\left(\gamma_{0}-i\frac{\alpha ZW}{p}\right)\Gamma\left(\gamma_{0}-i\frac{\alpha ZW}{p}\right)\sin\pi\left(\gamma_{0}+1-i\frac{\alpha ZW}{p}\right)\right]^{-1}$$

$$\Phi_{0} = R^{2}\frac{\gamma_{0}}{\sin2\pi(1-\gamma_{0})}p^{2}F_{0}(Z,W)\left(1+\frac{\alpha^{2}Z^{2}}{p}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1-e^{-2\pi\frac{\alpha ZW}{p^{2}}}\right)\left[1+\frac{\sin^{2}\pi(1-\gamma_{0})}{\sin^{2}\pi\frac{\alpha ZW}{p}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(26)

où les deux derniers facteurs sont très voisins de 1.

Nous avons calculé  $H_0$ ,  $H_{-2}$  à l'aide de (24-26). Il reste à obtenir  $B_0$ ,  $B_{-2}$  par normalisation. Posant u=rf,v=rg et écrivant (12) pour 2 valeurs de l'énergie W, W', on obtient par combinaison de ces équations :

$$\int_{0}^{\infty} (uu' + vv') dr = \frac{1}{W - W'} \lim_{r \to \infty} (v'u - u'v)$$

$$\neq 0 \text{ dans le spectre continu.}$$
 (27)

Alors:  $\int_0^\infty (uu' + vv') dr = I \delta(W - W')$  en général, et les fonctions radiales normées sont  $\frac{I^{-1/2}}{r} \begin{pmatrix} u \\ p \end{pmatrix}$ .

D'après (27), I ne dépend que des formes asymptotiques de u,  $\rho$  quand  $r \rightarrow \infty$ .

Pour les fonctions régulières f, g dans le potentiel  $-\frac{\alpha Z}{r}$  les formes asymptotiques normées de rf, rg sont :

$$U = \left(-\frac{W-1}{\pi p}\right)^{\frac{1}{2}} \sin (pr + \delta) ;$$

$$V = \left(\frac{W+1}{\pi p}\right)^{\frac{1}{2}} \cos (pr + \delta)$$

avec :

$$\delta = \frac{\alpha ZW}{p} \log 2pr - \text{Arg } \Gamma\left(\gamma + i\frac{\alpha ZW}{p}\right) + \eta - \frac{\pi}{2}\gamma \quad (28)$$
(7) désigne ici l'expression (88).

Écrivant que :

$$\int_0^\infty dr [(BU + C \overline{U}) (BU' + C \overline{U}') + (BV + C \overline{V}) (BV' + C \overline{V}')] = I \delta(W - W')$$

$$I = B^2 + C^2 + 2BC \cos{(\delta - \overline{\delta})},$$
 d'où:

$$B = ]1 + 2H \cos(\delta - \overline{\delta}) + H^2]^{-1/2} \text{ pour que } I - 1.$$

 $\overline{\delta}$  est obtenu en remplaçant  $\gamma$  par —  $\gamma$  dans (28) d'où, avec (18) :

$$\begin{split} \delta & - \overline{\delta} = \frac{\pi}{2} - \pi \gamma_0 - \operatorname{Arg} \left[ \sin \pi \left( \gamma_0 + 1 - i \frac{\alpha ZW}{p} \right) \right] \\ & = \frac{\pi}{2} - \pi \gamma_0 - \operatorname{Arg} \left[ \sin \pi (\gamma_0 - 1) \operatorname{ch} \pi \frac{\alpha ZW}{p} \right] \\ & + i \cos \pi (\gamma_0 - 1) \operatorname{sh} \pi \frac{\alpha ZW}{p} \right]. \end{split}$$

Posant

Arg [ ] = 
$$\frac{\pi}{2}$$
 +  $\epsilon$ ,  $\cot g \left(\frac{\pi}{2} + \epsilon\right) \equiv - \operatorname{tg} \epsilon$   
=  $\operatorname{tg} \pi(\gamma_0 - 1) \coth \pi \frac{\alpha ZW}{p}$   
tg  $\epsilon$  =  $\operatorname{tg} \pi(1 - \gamma_0)$  avec une erreur  $< 3 \%$   
 $\epsilon = \pi(1 - \gamma_0) \rightarrow \delta - \overline{\delta} = -\pi$ :  
 $\cos \left(\delta - \delta\right) = -1$  à moins de  $\frac{1}{40000}$ .

Ainsi : 
$$B = (1 - H)^{-1}$$
, et l'on a alors : 
$$g_0^{(e)} = B(g_0 + H_0 \overline{g}_0) = \sqrt{2} \frac{N(\gamma_0)}{1 - H_0} (A_1 + H_0 \Phi_0^{-1} A_3)$$
$$f_2^{(e)} = B(f_{-2} + H_{-2} \overline{f}_{-2})$$
$$= \sqrt{2} \frac{N(\gamma_0)}{1 - H_{-2}} (A_4 + H_{-2} \Phi_0^{-1} A_2), \text{ d'où :}$$

$$\begin{cases} L_0(R) = \frac{1}{4W} \left[ \left( \frac{A_1 + k_0 A_3}{1 - H_0} \right)^2 + \left( \frac{A_4 + k_{-2} A_2}{1 - H_{-2}} \right)^2 \right] \\ P_0(R) = \frac{1}{4W} \left[ \left( \frac{A_1 + k_0 A_3}{1 - H_0} \right)^2 - \left( \frac{A_4 + k_{-2} A_2}{1 - H_{-2}} \right)^2 \right]. \end{cases}$$
 (29)

On obtient ainsi les résultats du tableau II; les

#### TABLEAU II

$W \circ$	$k_0$	k_2 .	$L_0(R)$	$P_0(R)$	$P_0' \equiv \frac{\gamma_0(1+\gamma_0)}{2W}$	$\Delta_0^{\mathbf{P}}$	$\Delta_{0}^{\mathbf{L}}$
				and the same of th			
1,05	-0.37321	- 0,047650			0,673344		
1,20	- 0,307345	-0.057165	0,80824	0,528585	0,589176	-0.1028	0,0969
1,50	*.	,	(0,80838)	,	0,471340	(0.1066)	( 0,0967)
2	0.20545	-0.080127	0,80862	0.31360	0,353505	0,1129	0,0964
2,50		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	(0,80789)	*	0,282804	(0.12075)	( 0,0972)
3	0,17038	0.088848	0,80716	0,20537	0,235670	- 0,1286	-0.0980'
3,10			(0,80701)			( 0,1302)	( 0,0982)

Les valeurs entre parenthèses sont interpolées ou extrapolées linéairement.

corrections de normalisation en  $(1-H)^{-1}$  sont en réalité très petites,  $\Phi_0$  étant petit (0,01 à 0,056, W variant de 1,20 à 3).

La valeur sans correction b) pour  $L_0$  est

$$L_0' \equiv \frac{1 + \gamma_0}{2} = 0.894985,$$

d'où  $\Delta_0^{\Gamma}$  qui est sensiblement égal à celui de [14], (cf. tableau I), en fait plus important pour W=1,2 et plus petit pour W=3 (10).

C) Ajustement de  $C_1(W)$  au spectre expérimental. — 1° La correction de longueur d'onde finie est faite en utilisant [12] où  $r_0 = 1,41 \times 10^{-13}$  cm. Pour être cohérent avec le § B, il faut la modifier en prenant  $r_0 = 1,20 \times 10^{-13}$  cm; le terme prédominant de cette correction était en  $\rho$ , nous admettrons qu'il faut la multiplier par le facteur  $\frac{1,20}{1,41} = 0,85$ . Ceci est une approximation (à cause des termes suivants en  $\rho$ ?, etc.) justifiée par la petitesse de la correction. Si  $L_0'(1 + \delta_0^{-1})$  (11),  $P_0'(1 + \delta_0^{-1})$  sont les valeurs données dans [12],

nous remplacerons donc  $\delta_0^{\text{L}}$ ,  $\delta_0^{\text{P}}$  par  $\delta_0^{\text{L}} = 0.85 \delta_0^{\text{L}}$ ;  $\delta_0^{\text{P}} = 0.85 \delta_0^{\text{P}}$ . Les corrections a):  $\delta_0$  sont plus petites que b):  $\Delta_0$ , mais leurs variations sur l'étendue du spectre sont plus importantes surfout pour  $\delta_0^L$  comparé à  $\Delta_0^L$ .

#### TABLEAU III W $\delta_{\Gamma}^{L}$ $\delta_0^P$ -0,028385--0.035198--0.0241-0,02981,05 1,20 -0.031225--0.039716--0.02661,50 --0,036985-0.048160-0.0314--0.0408-- 0,064496 -0,047985--0,0408--0.05462,50 --0,0689--0,059985--0.081329-0.0510-0,0765-0.070985-0,090381-0.06033,10 -0,073385--0.0624

2º Dans le tableau IV, nous donnons les valeurs de  $\left[\frac{N(p)}{p^2F_0}\right]^{1/2} = \left[\frac{N(W)}{pWF}\right]^{1/2}$  extraites du tableau de [2] (1²), ainsi que ces valeurs normalisées à 3 pour W=3, permettant la comparaison avec les valeurs du tableau I, tirés de [1]. On en déduit  $C_{\text{exp.}}$  avec  $W_0=3,29$ , comme dans A 1°, et  $C'_{\text{exp.}}$ ,  $L_0$  étant obtenu exactement par :

$$L_0 = L_0'(1 + \delta_0^{L})(1 + \Delta_0^{L}).$$

Finalement les valeurs

$$C_{\text{exp.}}^{\prime(1)}(W_0 = 3,26)$$
  $C_{\text{exp.}}^{\prime(2)}(W_0 = 3,32)$ 

sont aussi données.

Toutes ces valeurs sont aussi normées à 1 pour W = 3.

#### TABLEAU IV

W	p	$\left[rac{N(p)}{p^2F} ight]^{1/2}$	$C_{\texttt{exp.}}$	· $L_0$	$C'_{\text{exp.}}(W_0 = 3,29)$	$C_{\text{exp.}}^{'(1)}$ ( $W_0 = 3,26$ )	$C_{\text{exp.}}^{'(2)}(W_0 = 3.32)$
				m-series and the series and the seri			
1,20	0,663	$0.1616 \rightarrow 44.91$	461.73	0,7867	$586,92 \rightarrow 4,16$	$604,13 \rightarrow 3,475$	$570,40 \rightarrow 4,92$
1,50	1,118	0,12295 34,17	364,39	0,7830	465,38 3,30	481,375 2,77	450,16 3,88
2	1,732	0,07448 20,70	257,49	0,7756	331,99 2,35	347,99 2,00	317,07 2,74
2,50	2,291	0.03783 10.51	177.00	0,7667	230,86 1,64	249,44 1,435	214,28 1,85
3	2,828	0.010795 → 3	107.02	0.7585	141,09 → 1	173,83 → 1	115,88 → 1
3,10	2,934	0.006425 1.7855	88,310	0.7566	116.72 0.827	164,59 0,947	87,058 0,751

La figure 3 donne les courbes C'(W). Pour  $W_0 = 3{,}32$  et 3,29 elles présentent un point d'inflexion qui ne peut être obtenu en ajus-

(10) On doit s'attendre à un effet plus petit, r<sub>0</sub> ayant été diminué de 15 %, mais les résultats de [14] ne sont pas assez précis pour une comparaison détaillée.

(11) Les valeurs  $L_0'(1 + \delta_0'^{L})$  sont celles  $L_0(R = 0)$  données dans le tableau I.

tant  $C_1(W)$ . Nous en concluerons, avec [2], que la valeur la plus exacte est

$$W_0 = 3,26 (E_0 = 1,55 \text{ MeV})$$

pour laquelle  $C_1(W)$  peut être ajusté à  $C'_{\tt exp.}$ . Les calculs qui suivent sont donc effectués avec  $W_0=3,26$ .

(12) Ces valeurs sont corrigées de l'effet d'écran.

#### TABLEAU V

$$W = -\frac{4a}{5R}\theta = \frac{4a\varepsilon}{2R} \qquad P_0 = \frac{-\frac{4a}{5R}\theta}{+\frac{4a\varepsilon}{5R}P_0L_0^{-1}} \qquad D = \left(\frac{4a\varepsilon}{5R}\right)^2(1-P_0^2L_0^{-2}) \qquad E \equiv L_1L_0^{-1} \qquad \frac{9}{3} \qquad \frac{q^2}{9}$$

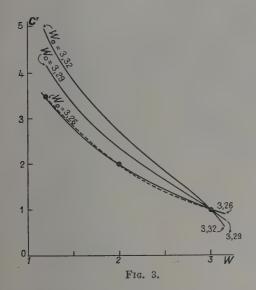
3º Le tableau V donne les valeurs des différentes expressions intervenant dans le calcul de (22).

Nous avons déterminé les paramètres  $\xi$ ,  $\eta$  par l'ajustement des rapports

$$C'(W = 1,2)$$
:  $C'(W = 52)$ :  $C'(W = 53)$ .

Si nous posons  $C'(W=1,2):C'(W=3)=y_1$  valeur expérimentale  $(y_1=2)$  et si  $G_0,\,D_0,\,$  etc... sont les valeurs pour W=3;  $G_1\,D_1,\,$  etc... pour  $W=1,\,2;\,\xi,\,\eta$  sont les coordonnées d'un point sur l'ellipse  $\mathcal{E}_1$  d'équation  $\mathcal{E}_1=0$ :

$$\left(\eta + \xi \frac{q_1}{3} + G_1\right)^2 + D_1 + \frac{(3\xi + 1)^2}{8}E_1 + \frac{(\xi + 3)^2}{8}\frac{q_1^2}{9} = y_1 \left[ \left(\eta + \xi \frac{q_0}{3} + G_0\right)^2 + D_0 + \frac{(3\xi + 1)^2}{8}E_0 + \frac{(\xi^3 + 3)^2}{8}\frac{q_0^2}{9} \right].$$



Nous avons tracé  $\mathcal{E}_1$  avec précision (fig. 4), en déterminant ses demi-axes.

De même, si C'(W=2):  $C'(W=3)=y_2$  et si  $G_2, D_2, \ldots$  sont les valeurs pour W=2,  $(\xi \eta)$  est sur  $\mathcal{E}_2$  d'équation analogue à (30).

Nous avons tracé en fait l'ellipse & correspondant à l'ajustement

 $C'(W=1,2:C'(W=2))(\mathcal{E}=y_2\mathcal{E}_1-y_1\mathcal{E}_2)$  les valeurs N(W) étant alors plus précises que N(W=3) voisin de la limite supérieure  $W_0$ . Les deux ellipses semblent être tangentes au point: (31)  $\xi=-0.18$ ;  $\eta=-0.32$  d'où

$$\lambda = 0.695$$
;  $K = 21.8$ .

Nous considérerons cet ajustement en 3 points

de C'exp. comme le meilleur. En réalité, le meilleur ajustement devrait résulter de la méthode des moindres carrés, mais celle-ci implique des calculs beaucoup plus considérables.

Pour évaluer les erreurs possibles sur  $\lambda$ , K nous pouvons admettre que  $\frac{y_1}{y_2}$  est bien déterminé, tandis

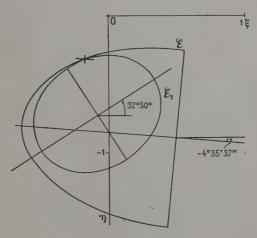


Fig. 4. — Pour l'angle du milieu de la figure, 32°50'.

que  $y_1$  peut être affecté d'une erreur 2 % (1 % pour chaque N(W)). On prendra ainsi des points de  $\mathscr{E}$  assez voisins de  $\mathscr{E}_1$ . D'après ce critère, on peut avoir :

$$-0.35 \le \xi \le 0$$
 et  $-0.40 \le \eta \le -0.271$  (32) d'où:  $0.48 \le \lambda \le 1$  et  $19 \le K \le 25.8$ .

Nous avons majoré cet intervalle dans le sommaire pour tenir compte de l'erreur possible sur  $\frac{y_2}{y_1}$  et d'une erreur éventuellement > 1 % sur N(W=3). Une valeur  $\lambda > 1$  est peu probable (cf. § D).

Le tableau VI donne les valeurs de C'(W) pour le « meilleur » ajustement (31) et les limites extrêmes (32). Les valeurs sont normées à 2 pour W=2. La courbe théorique C'(W) correspondant à (31) est tracée sur la figure 3 en trait interrompu.

### TABLEAU VI

W	$\xi = -0.18;$ $\eta = -0.32;$ $C'(W)$	$\xi = -0.35;$ $\eta = -0.40$ $C'(W)$	$\xi = 0;$ $\eta = -0,271$ $C'(W)$
1,20	3,47	3,48	3,475
1,50	2,82	2,82	2,82
2 -	2	2	2
2,50	1,40	1,41	1,41
3	. 1	1,02	1,02

D. Discussion et conclusion. — 1º Les rapports K à d'éléments de matrice peuvent être estimés ou calculés théoriquement, et comparés aux valeurs résultant de l'ajustement.

Pour K, Pursey [28] a fait une évaluation en faisant les hypothèses usuelles sur les forces nucléaires entre deux nucléons et trouvé  $K \approx 2$ .  $\left(\frac{\alpha Z}{2R}\right)$ , ou  $\Lambda \approx 2$  si l'on pose suivant une notation fréquente  $\Lambda = K\left(\frac{\alpha Z}{2R}\right)^{-1}$ . Cette valeur provient essentiellement de la variation d'énergie Coulombienne au cours de la transition, et s'accorde sensiblement avec celle que nous avions obtenue par un calcul assez grossier tenant compte seulement de cette variation :  $\Lambda \approx 2,4$  [29]. Ahrens et Feenberg [30] utilisant la formule semi-empirique de von Weiszacker pour les énergies de liaison obtiennent une valeur plus petite :  $\Lambda \approx 1$ — Ici  $\Lambda = 2$  conduit à  $K \approx 33$  et  $\Lambda = 1$  à  $K \approx 47$ 

(avec 
$$r_0 = 1.20 \times 10^{-13}$$
 cm).

La valeur obtenue, intermédiaire entre les deux estimations, est donc satisfaisante.

La valeur de  $\lambda$  dépend des hypothèses sur les états individuels du 83° proton et du 127° neutron de RaE, dans le modèle en couches. Avec

$$(h_{\theta/2})_{\mathfrak{p}} - (g_{\theta/2})_{\mathfrak{n}},$$
 on trouve: 
$$x_{1} \equiv \frac{i \int \beta \overset{\cdot}{r}}{\int \beta \overset{\cdot}{\sigma} \wedge \overset{\cdot}{r}} \approx \frac{i \int \overset{\rightarrow}{r}}{\int \overset{\cdot}{\sigma} \wedge \overset{\cdot}{r}} = -\frac{1}{10}$$
 et  $\lambda = -\frac{1}{10} \cdot \frac{G_{\mathcal{S}}}{G_{\mathcal{T}}}$  qui, avec  $|G_{\mathcal{S}}| \approx |G_{\mathcal{T}}|$  s'oppose

à la valeur ajustée. Lee Whiting [26] propose la structure  $(h_{9/2})_p - (i_{11/2})_n$  qui serait la seule compatible avec J = 1 et un très petit facteur gyromagnétique pour l'état fondamental.

Alors  $x_1 = 1$  (14), en accord avec  $\lambda = 1$  qu'il trouve pour le meilleur ajustement, si  $G_8 = G_T$ . Ceci s'accorde aussi avec notre résultat.

On pourrait donc en déduire, avec cet auteur, que l'interaction est de la forme S+T et non S-T. Malheureusement, le cas de  $^{209}_{3}$ Bi<sub>126</sub> montre que même pour ces noyaux lourds ayant un ou deux nucléons en dehors des couches saturées, la structure n'est pas simple : Blin-Stoyle et al. ont expliqué le moment magnétique de  $^{209}$ Bi dont la valeur est très éloignée des lignes de Schmidt par une « impureté » de la configuration, due surtout au couplage intermédiaire entre j-j et L-S (il en résulte que les couches en j-j ne peuvent être considérés comme rigoureusement fermées). Une impureté de configuration peut produire un effet aussi grand sur le rapport gyromagnétique et sur les éléments de matrice  $\beta$  de RaE.

Il semble donc difficile de calculer la valeur de  $x_1$  avec nos connaissances actuelles sur la structure de  $\mathbb{R} \circ F$ 

D'autre part la valeur ajustée de  $\lambda$  est assez imprécise. D'ailleurs cette imprécision peut-être encore augmentée du fait que nous avons pris arbitrairement  $\rho = R$  dans notre calcul, ne tenant pas compte de la variation des fonctions d'onde électroniques à l'intérieur du noyau (pour en tenir compte, il faudrait introduire de nouveaux paramètres mal connus).

Il semble donc actuellement impossible de déduire le signe relatif des composantes S et T du spectre expérimental de RaE.

En dehors de l'existence possible de la composante P dans l'interaction qui, nous l'avons vu, ne peut être observée si l'on n'a pas  $|G_P| > 100 |G_T|$  environ, ce signe paraît être désormais la seule inconnue à déterminer dans l'interaction  $\beta$ . En effet tous les résultats expérimentaux s'expliquent bien avec  $G_SS + G_TT$  où  $|G_S| \approx |G_T|$ . La forme anormale du spectre de RaE paraît, à première vue, être une difficulté pour la théorie puisque, pour toutes les autres transitions  $\Delta J = 0.1$  oui, on observe une forme permise. Mais cette forme s'explique, on l'a vu, par l'annulation des termes principaux de  $C_{11}(T)$ ,  $C_{11}(S)$  et  $C_{11}(TS)$ : ces termes, indépendants de W, conduisent en général à la forme permise.

(14) En général, Pursey [28] a montré que

$$x_1 \approx \frac{-i\int \overrightarrow{r}}{\int \beta \overrightarrow{\sigma} \overrightarrow{\Lambda} \overrightarrow{r}} = \frac{1}{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}$$

 $\varkappa(\varkappa=\pm\left(j+\frac{1}{2}\right)$  des fonctions d'onde de Dirac) et  $\varkappa'$  sont relatifs au nucléon transformé dans les états initial et final. Les couplages de moments angulaires entre nucléons ne modifient pas ce rapport. Les règles de sélection pour  $\int \stackrel{\rightarrow}{r}$  sont d'ailleurs :  $\varkappa=\varkappa'=\pm 1$  ou  $\varkappa+\varkappa'=0$  (cas de  $g_{9/2}$   $h_{9/2}$ ) de sorte que  $x_1\leqslant 1$  dans tous les cas.

Cependant, il n'est pas très satisfaisant que des déviations de moindre importance par rapport à la forme permise ne soient pas observées pour d'autres spectres de ce type. Il est possible cependant qu'il en existe, mais que la précision des mesures ait été jusqu'ici insuffisante pour les mettre en évidence - surtout dans le cas de spectres complexes, ou d'énergie maxima faible.

Nous remercions le Pr R. E. Marshak, qui se trouvait à Paris en 1954, de nous avoir suggéré de reprendre cette question et le Pr M. E. Rose pour un échange de lettres intéressant.

Nous remercions surtout le Pr F. Joliot pour l'intérêt qu'il a toujours pris à nos études théo-

riques sur la désintégration β.

Manuscrit recu le 2 mars 1956.

### RÉFÉRENCES

- [1] LANGER (L. M.) et PRICE (H. C.), Phys. Rev., 1949, 76,
- [2] PLASSMANN (E. A.) et LANGER (L. M.), Phys. Rev., 1954, 96, 1593.
- [3] PETSCHEK (A. G.) et MARSHAK (R. E.), Phys. Rev., 1952, 85, 608.

- [4] YAMADA (M.), Progr. Theor. Phys., 1953, 10, 252.
  [5] NATAF (R.), C. R. Acad. Sc., 1954, 239, 341.
  [6] WU (C. S.), BOEHM et NAGEL, Phys. Rev., 1953, 91, 319.
  [7] BOUCHEZ (R.) et NATAF (R.), J. Physique Rad., 1953, 14, 217
- [7b] NATAF (R.), Cahiers de Phys., 1955, 56.
  [8] Rose (M. E.), Phys. Rev., 1937, 51, 484.
  [9] Konopinski (E. J.) et Uhlenbeck (G. E.); Phys. Rev., 1941, 60, 308.
- [10] Feister, Tables for analysis of β spectra. Nat. Bur. Stand., June, 1952.
  [11] Djelepov (B. S.) et Zirianova (L. N.), J. Theor. Exp.

- Phys., 1951, 21, 920.
  [12] Rose (M. E.), Perry (C. L.) et DISMUKE (N. M.), Tables ORNL 1459, et Phys. Rev., 1953, 90, 479.
  [13] DJELEPOV (B. S.) et ZIRIANOVA (L. N.), Tables pour la désintégration β. Éditions de l'Université d'État de
- Léningrad, 1952.
  [14] Rose (M. E.) et Holmes (D. K.), Courbes ORNL 1022, et Phys. Rev., 1951, 83, 190.
- [15] Reitz (J.), Phys. Rev., 1950, 77, 10.

- [16] PRYCE (M. H. L.), Proc. Phys. Soc., 1952, A 65, 773.
- [17] MARTY (C.), NATAF (R.) et PRENTKI (J.), J. Physique Rad., 1954, 15, 134.
   [18] MAHMOUD (H. M.) et KONOPINSKI (E. J.), Phys. Rev.,
- 1952, 88, 1266.
- [19] LABERRIGUE-FROLOW (J.) et NATAF (R.), J. Physique Rad., 1954, 15, 438.
- [20] ALAGA (G.), KOFOED-HANSEN (O.) et WINTHER (A.), Dan. Mai. Fys. Medd., 1953, 28, no 3. [21] NATAF (R.), C. R. Acad. Sc., 1954, 288, 1012 et 238,
- 1117
- [22] FRED (M.), TOMKINS et BARNES, Phys. Rev., 1953, 92, 1324.
- [23] JAFFE (A. A.) et COHEN (S. C.), Phys. Rev., 1953, 89, 454.
- [24] CRANBERG (L.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 155. [25] SMITH (K. F.), Cité dans [2], [26], etc... (communication privée).
- [26] LEE-WHITING (G. E.), Phys. Rev., 1955, 97, 463.
- [27] TAKEBE (H.), NAKMURA (S.) et TAKETANI (M.), Progr. theor. Phys., 1955, 14, 317.
   [28] PURSEY (D. L.), Phil. Mag., 1951, 7, 42, 1193.
- [29] NATAF (R.), C. R. Acad. Sc., 1950, 230, 737 et 1951; Thèse, Paris.
- [30] AHRENS (T.) et FEENBERG (E.), Phys. Rev., 1952, 86,

### EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

### LA FORMATION DES PARTICULES DE CARBONE DANS LES FLAMMES ET L'OBSERVATION DE LA MOLÉCULE C<sub>3</sub>

Par François CABANNES,

Laboratoire des Échanges Thermiques, Bellevue.

Sommaire. — Dans la première partie de cet exposé nous rappelons les divers phénomènes qui produisent des particules solides de carbone et nous passons en revue les principales hypothèses qui ont été formulées pour expliquer le mécanisme de la formation de ces particules de carbonesuie. Dans la deuxième partie nous présentons les observations de la molécule C<sub>3</sub> qui ont été faites depuis l'identification de son spectre de bandes et les liens entre ces observations et la formation des particules de carbone.

I. Formation des particules de carbone dans les flammes. — La formation des particules de carbone dans les flammes est un phénomène important, et la connaissance du rayonnement des flammes est fondamentale pour les industriels qui construisent des fours, qu'ils soient aciéristes, verriers, ou cimentiers. On sait que le rayonnement des flammes d'hydro-carbures lourds est dû à la présence de particules de carbone-suie en suspension dans la flamme. Ce rayonnement est beaucoup plus intense que celui des flammes de gaz de ville ou de gaz de four à coke.

D'une part, les industriels ont besoin de connaître l'influence de tous les facteurs qui régissent la formation de carbone-suie, et l'on pourra suivre les recherches entreprises par le Comité International d'Études sur les Flammes [36]. D'autre part les physiciens, les chimistes et les astronomes ont observé différents phénomènes donnant lieu à la formation de particules solides de carbone, et certains se sont attachés à l'étude du mécanisme même de cette formation.

La formation des particules de carbone présente ceci de remarquable: quel que soit le phénomène qui la produise, les particules formées ont toutes des dimensions comprises entre 0,01 et 0,05 micron avec une valeur moyenne égale à 0,03 micron. Mais ce qui est tout aussi remarquable, c'est que ce problème est très obscur. Il a conduit à différentes hypothèses mais il n'est pas encore possible dans l'état actuel de nos connaissances d'adopter l'une ou l'autre de ces hypothèses.

CARACTÉRISTIQUES DES PARTICULES DE CARBONE-SUIE. — Nous commencerons par décrire les caractéristiques des particules de carbone puisque ce sont elles qui permettent de penser que le mécanisme de leur formation est unique.

U. Hofmann et D. Wilm [20] ont étudié aux rayons X la structure cristalline du carbone formé dans la flamme d'acétylène. Ce sont des particules polycristallines de 100 à 500 Å formées de cristaux de 13 à 21 Å. Ces cristaux ont la structure hexagonale du graphite et les paramètres des deux réseaux cristallins sont très voisins:

Graphite ....... a = 4,25 Å, c = 6,69 Å Noir d'acétylène... a = 4,21 Å, c = 7,1 Å

La distorsion du réseau des cristaux de noir d'acéty-

lène peut être due à la présence d'atomes interstitiels d'hydrògène, car on trouve généralement 1 % d'hydrogène dans les dépôts de carbone-suie.

Pour certains auteurs la structure graphitique du carbone-suie confirmait leur hypothèse selon laquelle les particules se forment à partir d'hydrocarbures cycliques. En réalité tous les mécanismes envisagés peuvent donner des cristaux de graphite, que ce soit par polymérisation à partir d'acétylène ou des molécules C<sub>2</sub>, ou par le phénomène inverse de la sublimation.

Il n'est peut-être pas inutile de mentionner que le carbone peut donner un dépôt totalement différent. Si on réalise le cracking des hydrocarbures dans un tube chauffé, les parois du tube se recouvrent d'une pellicule brillante de graphite que Gaydon appelle graphite vitreux [14].

Phénomènes produisant des particules solides de carbone. — Le phénomène le plus important pour la pratique industrielle est représenté par la flamme éclairante des combustibles liquides, mais le premier qui fut étudié, dès 1928 par Fisher, est la pyrolyse du méthane et des hydrocarbures. Puis l'étude de différentes flammes fut abordée, nous citerons les flammes sous basse pression de Gaydon et Wolfhard, et les flammes avec le fluor de Durie. Des particules de carbone sont produites également dans l'explosion des mélanges acétylène-oxygène, dans la photolyse de la cétène (CH<sub>2</sub> = CO), dans des décharges électriques, et nous pouvons citer aussi les phénomènes présents dans les étoiles carbonées et les comètes. Ces phénomènes présentent certains caractères communs qu'il peut être important de ne pas oublier. Dans la deuxième partie de notre étude nous verrons en particulier, la présence des spectres d'émission et d'absorption de la molécule Co.

cule  $\hat{C}_3$ .

Le but des dernières recherches est de mettre en évidence des produits intermédiaires qui interviennent dans la formation des particules de carbone. Toutes les études ont été assez décevantes et le problème reste très complexe. L'observation dans des flammes d'un spectre de bandes nouveau a permis de penser que l'on avait trouvé un intermédiaire. Ce spectre est attribué à la molécule  $C_3$  et nous étudierons en détail les conditions d'apparition de ce spectre et son analyse, car il semble se rattacher directement à la formation des particules de carbone.

Auparavant nous allons passer en revue les dif-

férentes hypothèses qui ont été formulées concernant le mécanisme de la formation des particules solides de carbone.

HYPOTHÈSES RELATIVES AU MÉCANISME DE LA FORMATION DES PARTICULES DE CARBONE-SUIE. — Des nombreux travaux qui ont été publiés, nous pouvons retenir quatre hypothèses principales, qui sont les suivantes:

- 1) formation à partir d'hydrocarbures lourds (Rummel et Veh, Packer et Wolfhard);
  - 2) polymérisation des molécules C<sub>2</sub> (Norrish);
- 3) condensation de la vapeur de carbone (Guyomard);
  - 4) formation à partir de l'acétylène (Porter).

Formation à partir d'hydrocarbures lourds. — En 1928 Fisher [6] précisa les trois facteurs essentiels déterminant la formation d'hydrocarbures lourds par pyrolyse du méthane: température de chauffage, temps de chauffage, gaz en prèsence. Ensuite Boettcher puis Rummel et Veh [29] relièrent la luminosité des flammes contenant du méthane à la formation d'huiles par pyrolyse du méthane. Ces huiles apparaissent quand le gaz est préchauffé à 1 090° C pendant près de deux secondes; à 1 150° C on ne trouve plus d'huiles mais un dépôt de carbone. Veh nota que la courbe représentant le rayonnement total de la flamme est la même que celle qui représente la quantité d'huile formée dans le même intervalle de température. C'est pourquoi Rummel et Veh pensèrent que les particules de carbone se forment à partir de ces huiles qui sont constituées par des hydrocarbures lourds.

D'autre part, les particules recueillies en différents points d'une flamme de diffusion lumineuse possèdent les mêmes dimensions et l'on peut dire qu'elles ne grossissent pas lorsqu'elles cheminent dans la flamme; ce qui a conduit Parker et Wolfhard [25] à supposer que les particules de carbone sont formées par graphitisation à partir de grosses molécules ou de gouttelettes liquides ayant les mêmes dimensions, c'est-à-dire 100 à 500 Å. Il se formerait des hydrocarbures lourds dont le poids moléculaire augmenterait jusqu'à ce que la pression de vapeur soit dépassée, il y aurait alors condensation en fines gouttelettes. Ces gouttes doivent contenir des germes de graphites et quand la température croît le long de la flamme, la graphitisation

devient plus rapide que la réévaporation. Plus récemment Grisdale [13] a poursuivi l'étude de ce mécanisme basé sur des gouttelettes liquides. Toutefois pour que des hydrocarbures puissent se former par polymérisation il faut que le combustible reste dans la zone de préchauffage à une température inférieure à 1 000° C pendant plusieurs secondes. C'est parfois le cas de la pyrolyse du méthane [29], [25], mais dans les flammes de diffusion, le combustible demeure dans la zone de préchauffage pendant moins d'une seconde [33] et il ne peut pas se former d'hydrocarbures lourds par polymérisation. De même Tropsch et Egloff [32] ne trouvent aucun intermédiaire entre les particules de carbone et les carbures légers (éthylène, acétylène, propylène) produits par la pyrolyse du propane, du butane et de l'éthane au-dessus de 1 100° C. Knox, Norrish et Porter obtiennent les mêmes résultats pour la photolyse de la cétène [22].

Formation par polymérisation de molécules C2. — L'observation du spectre de Swan dans les flammes a fait rechercher le rôle des molécules C2 dans la formation des particules de carbone, et la possibilité d'un mécanisme faisant intervenir la polymérisation des molécules C2.

Norrish suggère que les atomes de carbone peuvent réagir et former des molécules C2, C3, etc., cependant le rôle de C2 semble improbable par suite des observations suivantes: la concentration de C2 dans les flammes prémélangées est trop faible pour justifier la quantité de carbone déposé [8], dans les flammes de diffusion, C2 est présent dans la zone de combustion et non dans la zone où se forme le carbone [33], enfin Porter ne trouve aucune relation entre les concentrations de C2 et les quantités de carbone formées dans les combustions en vase clos [34].

Nous reviendrons sur ce point dans la deuxième partie de cet article où nous verrons que les spectres

de C<sub>2</sub> et de C<sub>3</sub> ne sont pas obligatoirement liés.

Formation par condensation de la vapeur de carbone. - Avant d'aborder l'hypothèse que Porter développe depuis ces dernières années et qui fait intervenir l'acétylène, nous citerons les expériences de Guyomard [14] sur le cracking des hydrocarbures et les conclusions qu'il en a tiré sur la formation des particules de carbone; il n'est malheureusement pas possible actuellement de faire une critique de ses conclusions.

En étudiant des mélanges de propane ou de gas-oil avec de la vapeur d'eau, Guyomard a constaté que dans tous les cas, les mélanges évoluent de telle sorte que les gaz en présence sont finalement CO, CO2, H2, et CH<sub>4</sub>; de plus, la formation de carbone ne devient sensible que lorsque toute l'eau a été absorbée et qu'il ne reste en présence que CO,  $H_2$  et  $CH_4$ . C'est pourquoi il pense que les particules de carbone se forment à partir du méthane, le méthane se dissociant en carbone et hydrogène et les particules de carbone se formant par le phénomène inverse de la sublimation. C'est alors qu'il a rapproché la flamme lumineuse de méthane et la flamme de nickel-carbonyle, les deux flammes ayant le même aspect. Dans cette dernière, comme le nickelcarbonyle est instable, il est très probable que le nickel est libéré à une température inférieure à celle de son point triple et les particules solides de nickel doivent se former par passage direct de la phase gazeuse à la phase solide. Par ailleurs, la flamme de nickel-carbonyle peut donner sur une paroi chaude une pellicule solide et brillante de nickel qui rappelle les dépôts de « graphite vitreux ».

Nous n'insisterons pas sur cette hypothèse, mais nous pourrons noter qu'elle demande une étude plus approfondie et qu'elle peut orienter les recherches. Elle montre l'intérêt de l'étude de la vapeur de carbone que

nous verrons dans la deuxième partie.

Formation à partir de l'acétylène. — Porter pense que l'uniformité des particules de carbone recueillies par différents procédés traduit que le mécanisme de leur formation est unique [34], en particulier pour la pyrolyse des hydrocarbures à haute température, les flammes de diffusion, les flammes prémélangées et les combustions en vase clos.

Tous les hydrocarbures donnent par pyrolyse, de l'acétylène et de l'hydrogène sauf ceux qui se décomposent à très haute température, par exemple les

hydrocarbures aromatiques, par suite de la décomposition rapide de l'acétylène: à la pression atmosphérique cette décomposition devient explosive à

850° C [1]

Les particules de carbone se formeraient donc par le mécanisme même de la pyrolyse de l'acétylène. Si cette hypothèse simplifie le problème elle ne le résoud pas puisque ce mécanisme n'est pas connu. Nous savons seulement que cette pyrolyse produit du carbone et de l'hydrogène sans l'intermédiaire d'hydrocarbures stables

Porter suppose que les particules de carbone se forment à partir de l'acétylène par condensation et déshydrogénation simultanées. L'acétylène peut se combiner soit directement, soit par l'intermédiaire du radical C<sub>2</sub>H, suivant les réactions suivantes:

$$\begin{array}{ccc} H & + C_2H_2 \mathop{\Longrightarrow}\limits_{\textstyle \leftarrow} C_2H & + H_2 \\ C_n + C_2H & \mathop{\rightleftharpoons}\limits_{\textstyle \leftarrow} C_{n+2} + H \end{array}$$

qui, au point de vue énergétique, sont possibles puisque la première met en jeu une énergie très petite et que la seconde est exothermique.

Malheureusement le spectre de C<sub>2</sub>H n'est pas connu

et l'on ne sait pas déceler sa présence.

Nous remarquerons pour conclure la fragilité de toutes ces hypothèses et nous voyons que le champ des recherches reste large.

II. Observation de la molécule  $\mathbf{C}_3$ . — Dans cette deuxième partie nous verrons en détail les conditions d'observation de la molécule  $\mathbf{C}_3$  et l'analyse de son

spectre.

Si le molécule  $C_2$  n'intervient pas dans le mécanisme de la formation des particules de carbone, le spectre de la molécule  $C_3$  semble étroitement lié à cette formation.  $C_3$  peut être un constituant de la vapeur de carbone et les conclusions de Guyomard demandent d'approfondir le rôle de cette vapeur. De leur côté Gaydon et Feirbairn [35] pensent aussi que les particules de carbone se forment en phase gazeuse ; ils ont étudié la formation du carbone à partir de l'acétylène dans un tube à décharge.

La présence de la molécule  $C_3$  a été décelée de deux façons différentes : par la détection au spectrographe de masse des ions  $C_3^+$  et surtout par l'observation du spectre de bande constituant le « groupe 4 050 Å », soit

en émission, soit en absorption.

ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION DU GRAPHITE. — En 1953, Horig [21] et Chupka et Inghram [2] ont étudié simultanément l'évaporation du graphite à l'aide d'un

spectrographe de masse.

Un filament de graphite est chauffé vers 2 500° K et émet des molécules neutres qui sous le bombardement d'électrons de quelques dizaines de volts donnent des ions positifs C+, C\(\frac{1}{2}\), C\(\frac{1}{2}\). Les intensités relatives des raies correspondant à ces ions sont voisines respectivement de 1, 0,5 et 2. Malgré les dissociations et les différences des sections spécifiques de chocs ionisants, Honig pense que la vapeur de carbone se compose en grande partie de molécule C\(\frac{1}{2}\).

grande partie de molécule  $C_3$ .

Il signale l'émission d'ions négatifs composés de un à huit atomes de carbone, surtout  $C_2$ ,  $C_4$  et  $C_3$ , mais le rapport des concentrations de  $C_2$  et  $C_2$  est  $2.10^{-3}$ . Il

n'observe pas l'émission d'ions positifs.

D'autre part, Garton [7] a observé la présence de molécules  $C_3$  dans un four King à 2 500° C. Il a obtenu les bandes de Swan très intenses et les cinq bandes les plus intenses du groupe 4 050 Å attribuées à  $C_3$ . Phillips et Brewer [26] ont aussi observé dans un four King l'émission du groupe 4 050 Å et celle d'un spectre continu s'étendant de 4 500 à 3 700 Å.

Émission du groupe 4 050 Å. — Le groupe 4 050 Å désigne un système de bandes qui a été observé il y a de nombreuses années dans le spectre des noyaux cométaires, et reproduit au laboratoire par Herzberg [18] pour la première fois en 1942, puis par M<sup>me</sup> Herman [15] en 1946 dans la décharge électrique dans le xénon contenant de l'hydrogène entre électrodes de carbone et par Monfils et Rosen [23] en 1949 dans la décharge avec cathode creuse.

En 1952, l'émission du groupe 4 050 À a été observée dans des flammes. Durie [5] l'observa dans des flammes avec le fluor et Gaydon et Wolfhard [10] dans leurs

flammes avec des atomes libres.

La combustion d'hydrocarbures dans le fluor donne une flamme éclairante; quand on dilue les hydrocarbures dans l'hydrogène, l'intensité de l'émission continue diminue et les bandes de C<sub>2</sub> et CH apparaissent sur le fond continu, les bandes du groupe 4 050 Å sont présentes quand les bandes de C<sub>2</sub> sont encore intenses et que celles de CH commencent à apparaître. Avec l'alcool éthylique le groupe 4 050 Å apparaît dans les mêmes conditions, correspondant à la formation de particules de carbone. Avec des composés halogénés, entraînés par l'azote, quand on ajoute de l'hydrogène à l'azote, il se produit une transition brusque, la flamme devient très brillante avec une importante formation de noir de fumée, le spectre se compose d'une émission continue thermique, un supplément d'hydrogène diminue la luminosité de la flamme et les bandes de CN, C<sub>2</sub> puis CH apparaissent sur le fond éontinu. Le groupe 4 050 Å est présent quand les conditions sont encore favorables à la formation de particules de carbone.

Enfin, Norrish, Porter et Thrush [24] pensent avoir observé les bandes 4 051 et 4 072 Å, les plus intenses du groupe 4 050 Å en absorption pendant l'explosion du mélange acétylène-oxygène, provoquée par la lumière. La bande 4 051 Å est accompagnée de la formation de carbone solide, et il y a un parallélisme remarquable entre l'intensité de cette bande et la formation de particules de carbone quand les concentrations relatives d'acétylène et d'oxygène varient. Cependant Porter a précisé plus récemment [34] que la concentration de C<sub>3</sub> était fonction de la température beaucoup plus que de la composition des mélanges et il conclut que les molécules C<sub>3</sub> sont formées à partir des particules solides et sont en équilibre avec elles.

Ces observations montrent tout de même l'étroite liaison qu'il y a entre la présence du groupe 4 050 Å et la formation de particules de carbone. Il en est de même des expériences de Monfils et Rosen [23] sur la décharge avec cathode creuse; l'émission du groupe 4 050 Å est toujours accompagnée de la formation de carbone solide, mais la présence d'hydrogène, libre ou lié, est nécessaire à la production du groupe 4 050 Å.

Il est donc important de faire le point des connaissances acquises par les spectroscopistes sur ce groupe de bandes et la molécule responsable de ce spectre. ORIGINE DU GROUPE 4 050 Å. — Herzberg et Swings attribuèrent d'abord ces bandes au radical CH<sub>2</sub> et cette hypothèse fut généralement adoptée et même confirmée par des méthodes chimiques, la présence de CH<sub>2</sub> dans les comètes pouvant résulter de la photodissociation du méthane, on trouve en effet ce gaz occlu dans les météorites. Plus tard les spectres obtenus en remplaçant l'hydrogène par le deutérium montrèrent qu'il n'y avait aucun effet isotopique et que la molécule responsable du groupe 4 050 Å ne contenait pas d'hydrogène [4], [23]. Enfin, les travaux de Douglas et Clusius permettent maintenant d'attribuer, presque avec certitude, le groupe 4 050 Å à la molécule C<sub>3</sub>, et nous pouvons résumer ces travaux et leurs résultats.

Travaux de Douglas et Clusius. — Douglas [4] étudia d'abord, avec un spectrographe à grande dispersion, la structure de rotation de la bande 4 050 Å, la plus intense du groupe. Cette bande se compose de trois branches P, Q et R; les raies des branches P et Q sont régulièrement espacées et ont une distribution d'intensité régulière. Douglas a analysé cette bande en supposant une transition  $\Sigma$  —  $\Pi$  d'une molécule  $C_3$  linéaire, et trouve pour les constantes de rotation les valeurs [19]:

$$B' = 0.412 \text{ cm}^{-1}$$
;  $D' = 0.26.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$   
 $B'' = 0.430 \text{ cm}^{-1}$ ;  $D'' = 0.87.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ .

La constante B'' correspond à une distance C-C égale

à 1,28 Å ce qui est raisonnable.

D'autre part, le spectre obtenu avec un mélange de <sup>12</sup>C et <sup>13</sup>C est beaucoup plus compliqué, en particulier la tête de bande 4 049 Å est remplacée par six têtes de bandes pouvant être attribuées aux six isotopes

de la molécule C<sub>3</sub>.

Ensuite, Clusius et Douglas [3] étudièrent de la même façon la structure de rotation de la bande 4 050Å de la molécule <sup>13</sup>C<sub>3</sub>. L'effet isotopique le plus marqué provient de l'influence du spin nucléaire sur le poids statistique des niveaux de rotation. Pour une molécule linéaire symétrique triatomique le rapport des poids statistiques des niveaux les plus peuplés et les moins peuplés est : (I + 1)/I; I étant le nombre quantique du spin nucléaire : O pour <sup>12</sup>C et I/2 pour <sup>13</sup>C. On trouve effectivement dans la bande de <sup>13</sup>C<sub>3</sub> une alternance de l'intensité des raies de rotation dans un rapport 3/1, tandis que les raies correspondantes de <sup>12</sup>C<sub>3</sub> sont absentes.

D'autre part, les valeurs de B relatives aux molécules  ${}^{12}\text{C}_3$  et  ${}^{13}\text{C}_3$  sont dans un rapport 13/12.

De ces résultats il faut déduire que la molécule responsable du groupe 4 050 Å doit être  $C_3$ . Ce ne peut pas être une molécule de carbone contenant plus de trois atomes. L'observation d'ion  $C_3^+$  [2], [21] et l'étude théorique de Goupil et  $M^{me}$  Herman [12] montrent d'ailleurs que la molécule  $C_3$  est stable.

Cependant, ces résultats spectroscopiques ne permettent pas d'éliminer une molécule telle que

où Y est un atome autre que C ou H. Mais étant donné la simplicité de la bande 4 050 Å aussi bien que sa présence dans les fours à carbone à haute température, il ne semble pas que l'on doive retenir une molécule aussi complexe.

Travail de Goupil et M<sup>me</sup> Herman. — Le seul travail théorique entrepris sur la molécule  $C_3$  est celui de Goupil et M<sup>me</sup> Herman [12]. L'énergie potentielle de la molécule est calculée en fonction des distances des atomes entre eux en supposant la molécule linéaire, et un calcul mécanique permet de déterminer les fréquences de vibration des atomes entre eux. L'énergie de  $C_3$  est déduite de l'énergie de  $C_2$  par la formule de Hirschfelder (donnée pour un système de 3 ou 4 électrons), il existe un minimum d'énergie potentielle égal à —27 300 cm<sup>-1</sup>, lorsque les atomes sont distants de 1,33 Å, l'énergie d'activation pour la réaction :  $C_2 + C \longrightarrow C_3$  est 2 500 cm<sup>-1</sup> et l'énergie de dissociation en une molécule  $C_2$  et un atome C est 16 000 cm<sup>-1</sup>. Enfin, les fréquences de vibration sont  $v_3 = 1$  725 cm<sup>-1</sup> et  $v_1 = 1$  000 cm<sup>-1</sup>.

Dans cette étude le niveau  $X^3\Pi_n$  de  $C_2$  est considéré comme l'état fondamental et l'énergie de dissociation utilisée est :  $D_e = 41~100~cm^{-1}$  soit  $D_0 = 5~eV$ . L'état correspondant de la molécule  $C_3$  est désigné par (XXX)

Les auteurs étudient ensuite les états excités de  $C_3$  correspondant au niveau  $A^3\Pi_{\bf g}$  de  $C_2$  pour lequel ils admettent l'énergie de dissociation  $D_0=2,59$  eV, supposant que la molécule  $C_2$  excitée se dissocie en deux atomes normaux.

L'état correspondant de  $C_3$  est désigné par (AAA), et on peut avoir tous les cas intermédiaires. C'est alors qu'ils trouvent la valeur  $4\,050\pm10$  Å pour la longueur d'onde correspondant à la transition électronique (AAX)  $\rightarrow$  (AXX).

Cependant ce résultat peut être une coïncidence, Herzberg admet que l'état excité de  $C_2$  se dissocie en un atome normal et un atome excité et donne pour énergie de dissociation  $D_0 = 29\,400\,\mathrm{cm}^{-1}$ , et la transition (AAX)  $\rightarrow$  (AXX) ne saurait exister, pas plus que la longueur d'onde 4 050 Å.

En étudiant les probabilités de transition de la molécule  $C_3$ , les auteurs montrent que seules les longueurs d'onde voisines de 4 050 Å ont une intensité importante.

Signalons que Goupil et  $M^{me}$  Herman ont observé que l'émission du groupe 4 050 Å n'était pas obligatoirement liée à l'émission des bandes de Swan. D'autre part, étudiant la réaction :  $C_2 + CH \longrightarrow C_3 + H$ ; ils montrent que la stabilité du système 3C + H correspond à  $C_2 + CH$ .

SPECTRE DES ÉTOILES CARBONÉES FROIDES DE TYPE N.

— Avant de terminer cette étude, il faut résumer les récentes observations des spectres des étoiles carbonées de type N qui présentent les bandes du groupe 4 050 Å en absorption.

Les observations les plus récentes [30], [31], en particulier le spectre d'absorption de YCVn présente

les guatre caractéristiques suivantes:

1º Des bandes entre 4 200 et 5 200 Å (bandes de Merrill-Sandford).

2º Un système de bandes dans l'ultraviolet 3 300-3 850 Å.

3º Le groupe 4 050 Å.

4º Un continuum intense à partir de 4 500 Å, vers les courtes longueurs d'onde.

Les molécules polyatomiques produisant les bandes 1 2 et 3 sont vraisemblablement présentes dans les

mêmes régions que les poussières graphitiques.
D'après Rosen et Swings [28] l'atmosphère des étoiles froides de type N peut contenir des composés stables comme l'acétylène et des radicaux polyatomiques tels que C3, les conditions y sont favorables à des réactions de pyrolyse et peut-être même de photolyse et le continuum peut-être rapproché du spectre d'absorption observé dans la photolyse de l'acétylène et dû à des particules de carbone ou à des molécules intermédiaires entre les atomes H, C et N et les poussières graphitiques.

Enfin Mme et M. Herman [16] rapportent que Phillips et Brewer ont observé dans un four King, un spectre d'émission continue 3 700-4 500 Å, qu'ils ont comparé quantitativement au groupe 4 050 A et qu'ils en déduisent que les deux spectres sont émis par les molécules C3 ou C4. D'autre part, Mc Keller et Richardson ayant comparé quantitativement ce spectre d'émission au spectre d'absorption d'un certain nombre d'étoiles carbonées, ils estiment que le spectre de Phillips et Brewer est responsable de cette absorption et que la molécule absorbante est C3 ou C4. Cependant l'observation d'un spectre ultraviolet d'absorption dans une étoile du type S qui ne contient que de faibles bandes de C<sub>2</sub> peut remettre en question cette interprétation.

M<sup>me</sup> et M. Herman [17] ont observé un spectre continu, différent de celui de Phillips et Brewer qui est émis dans les mêmes conditions que le

groupe 4 050 A.

Ceci conduit à rechercher les liens possibles entre le groupe 4 050 Å dû à la molécule C3, les bandes de Merrill-Sandford et les bandes dans l'ultraviolet des étoiles carbonées, que l'on n'a pas encore produites aulaboratoire, et les spectres continus ultraviolets observés par Phillips et Brewer, et Mme et M. Herman.

Ainsi l'observation et l'identification du spectre de la molécule C<sub>3</sub> sont commencées, elles peuvent être poursuivies et ce spectre sera peut-être un jour bien

Manuscrit recu le 3 mars 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

[1] BONE (W. A.), COWARD (H. F.), J. Chem. Soc., 1908, 93, 1197

CHUPKA (W. A.), INGHRAM (M. G.), J. Chem. Phys., 1953, 21, 1313.

- [3] CLUSIUS (K.), DOUGLAS (A. E.), Canad. J. Phys., 1954, 32, 319.
- Douglas (A. E.), Astrophys. J., 1951, 114, 466.

- [7] DURIE (R. A.), Proc. Roy. Soc., 1952, A 211, 110.
  [6] FISCHER, Brennstoff Chem., 1928, 9, 309.
  [7] GARTON (W. R. S.), Proc. Phys. Soc., 1953, A 66, 848.
  [8] GAYDON (A. G.), WOLFHARD (H. G.), 3rd Symposium on combustion and explosion phenomena, 1949,
- p. 504. [9] GAYDON (A. G.), WOLFHARD (H. G.), Proc. Roy. Soc., 1950, A 201, 570.
- [10] GAYDON (A. G.), WOLFHARD (H. G.), Proc. Roy. Soc., 1952, A 213, 366.
- [11] GOLDFINGER (P.), LEGOFF (P.), LETORT (M.), 3rd Symposium on combustion and explosion phenomena, 1949, p. 446. [12] GOUPIL (R.), HERMAN (R.), Ann. Astrophys., 1953,

16, 444.

[13] GRISDALE (R. O.), J. Appl. Physics, 1953, 24, 1082.
[14] GUYOMARD, Thèse, Paris, 1954, p. 49.
[15] HERMAN (R.), C. R. Acad. Sc., 1946, 223, 281.
[16] HERMAN (R.), HERMAN (L.), C. R. Acad. Sc., 1954, 239, 395.

[17] HERMAN (R.), HERMAN (L.), C. R. Acad. Sc., 1954, 238, 664.

[18] HERZBERG (G.), Astrophys. J., 1942, 96, 314.
 [19] HERZBERG (G.), Molecular Spectra and Molecular Structure, New-York, 1945.

[20] HOFMANN (U.), WILM (D.), Electrochem., 1936, 42, 504.

[21] HONIG (R. E.), Phys. Rev., 1953, 91, 465.
 [22] KNOX (K.), NORRISH (R. G. W.), PORTER (G.), J. Chem. Soc., 1952, 1477.

[23] MONFILS (A.), ROSEN (B.), Nature, G.-B., 1949, 164, 713.

[24] NORRISH (R. G. W.), PORTER (G.), THRUSH (B. A.), Nature, G.-B., 1952, 169, 582.
[25] PARKER (W. G.), WOLFHARD (H. G.), J. Chem. Soc.,

1950, 2038. [26] PHILLIPS (J. G.), BREWER (L.), 6e Colloque Inter-

national d'Astrophysique, Liège, 1954. [27] Rosen (B.), Mem. Soc. Roy., Liege, 1953, 18, 187.
[28] Rosen (B.), Swings (P.), Ann. Astrophys., 1953, 16,

29] RUMMEL, VEH, Arch. Eisenhutenwesen, 1941, 14, 489. 30] SWINGS (P.), J. Physique Rad., 1954, 15, 193.

[31] SWINGS (P.), MC KELLER (A.), RAO (K. N.), Month. Nat. Roy. Astr. Soc., 1953, 113, 574.
[32] TROPSCH (H.), EGLOFF (G.), Indian Eng. Chem., 1935,

27, 1063.

[33] WOLFHARD (H. G.), PARKER (W. G.), Proc. Phys. Soc., 1952, 65, 2 [34] Combustion Researches and Reviews, Londres, 1955,

p. 114. [35] 5th Symposium on Combustion. Chapman and Hall,

London, 1955, p. 324.

[36] Première et deuxième journées d'études sur les flammes (23 juin 1953-6 décembre 1955), Paris.

## LETTRES A LA RÉDACTION

## SUR UN RAYONNEMENT $\gamma$ DE 121 keV OBSERVÉ DANS UNE SOURCE DE <sup>147</sup>Pm DE TRÈS GRANDE PURETÉ

Par M<sup>me</sup> Hélène Langevin-Joliot Collège de France, Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaire.

et Michael Lederer, Institut du Radium, Laboratoire Curie.

En vue de l'étude du rayonnement de freinage interne de  $^{147}\mathrm{Pm}$  [1], deux préparations avaient été obtenues de Harwell en octobre 1954 et janvier 1955. Le prométhéum fourni provenait de la séparation des produits de fission sur colonne échangeuse d'ions. L'analyse du rayonnement  $\gamma$  devant un spectromètre à scintillations, ainsi que les indications fournies par le fabricant, ont permis d'identifier plusieurs impuretés : principalement  $^{155}\mathrm{Eu}$  (1,7 ans —  $\mathrm{E_{\beta}}$  max = 252 keV —  $\gamma$  de 87 et 106 keV) et en plus faible proportion  $^{144}\mathrm{Ce}$  et  $^{154}\mathrm{Eu}$ . Il était indispensable de se débarrasser de ces éléments, de telle sorte qu'ils ne perturbent pas le spectre de freinage très peu intense (2.9  $10^{-7}/\mathrm{keV/\beta}$ – à 100 keV d'après la théorie).

A. Purification par chromatographie sur papier [2]. Le produit, dissous dans un peu de HCl dilué a été déposé sur une bande de papier, et développé à l'éthanol contenant 10 % de HCl 2N pendant une semaine [2].

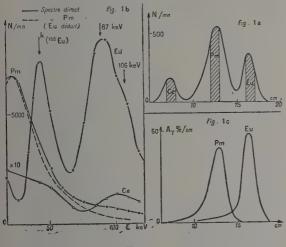


Fig. 1.

Nous avons représenté (fig. 1a) l'activité mesurée le long du chromatogramme, devant un compteur Geiger de 27 mg/cm² de paroi et muni d'un diaphragme délimitant une fente étroite : le pic central correspond à <sup>147</sup>Pm, les deux autres à des impuretés peu abondantes,

Eu d'une part et Ce-Pr d'autre part. En effet, si on utilise un compteur à fenêtre mince de telle sorte que les rayons β d'énergie maximum 225 keV de <sup>147</sup>Pm ne soient pas trop absorbés, l'activité du pic central masque entièrement celle des autres.

L'efficacité de la séparation a été contrôlée en étudiant le rayonnement  $\gamma$  à l'aide d'un spectromètre à scintillations pour chaque fraction de 4 cm le long du chromatogramme. Nous avons représenté (fig. 1b) les spectres d'impulsions entre 20 et 120 keV, obtenus avec les différentes fractions hachurées sur la figure 1a. Le spectre de la fraction Ce est très fortement perturbé par les photons émis par Eu et Pm résiduels. D'autres rayonnements d'énergie supérieure existent aussi, mais en très faible intensité, dans les fractions Eu et Ce.

D'après les données sur le schéma de désintégration de <sup>155</sup>Eu et l'activité β et γ de <sup>147</sup>Pm, on peut estimer à 10-8 la proportion de <sup>155</sup>Eu initialement présente dons la source reque

dans la source reçue. La figure (1c) repré

La figure (1c) représente la répartition d'activité de Pm et Eu sur le papier, déduite des spectres γ (la quantité de <sup>155</sup>Eu est mesurée par la hauteur du pic complexe 87-106 dans les différentes fractions). On peut constater qu'il est possible d'isoler une fraction de Eu exempte de Pm, mais nom de Pm exempt de Eu. Nous avons donc effectué trois séparations successives en reprenant chaque fois la fraction centrale de Pm (80 % environ). A la troisième séparation, on extrait encore une petite quantité de <sup>155</sup>Eu, reconnaissable au pic 87-106 keV; mais il subsiste sur le spectre de freinage de <sup>147</sup>Pm une raie correspondant à un rayonnement γ de 121 keV (fig. 2b).

D'après la séquence de toutes les terres rares pour le solvant utilisé [3], les seuls éléments qui n'auraient été que partiellement séparés sont le neodyme et le samarium : il est possible d'éliminer ces éléments par électro-

phorèse sur papier.

B. Électrophorèse sur papier. — L'un de nous avait précédemment étudié l'électrophorèse sur papier de citrates de terres rares, en utilisant l'acide citrique à

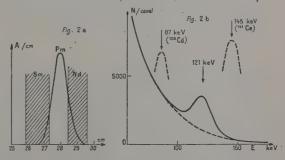


Fig. 2.

1 % comme électrolyte [4]; cette méthode a dû être améliorée pour permettre la séparation nette de Sm — Pm — Nd. Nous avons utilisé un appareil

horizontal de 60 cm de long, avec une tension de 100 à 200 volts et du papier Whatman No 3MM de 5 cm de large. On obtient une séparation complète de macroquantité de Sm et Nd en laissant la source, déposée à une extrémité, migrer environ jusqu'aux 2/3 de la longueur du papier. 147Pm additionné au mélange Sm-Nd se déplace exactement entre les deux (fig. 2a). L'électrophorèse sur papier pratiquée dans ces conditions sur la source purifiée par chromatographie doit donc séparer toute trace de néodyme ou samarium éventuellement présente : nous avons constaté que le spectre y était identiquement le même pour toutes les fractions de 1/2 cm correspondant à la zone Sm — Pm — Nd. La raie de 121 keV reste présente dans les mêmes proportions par rapport au spectre de freinage. Son intensité, mesurée par comparaison avec le spectre de freinage émis par une source purifiée en sandwich entre deux pastilles de carbone absorbant les  $\beta$ -, est  $(3 \pm 0.5)10^{-5}/\beta$ - de <sup>147</sup>Pm.

C. Conclusion: Origine du rayonnement de 121 keV. La chromatographie sur papier a permis de séparer les traces de Eu et Ce et d'éliminer toutes les terres rares de Z plus élevé que 63 éventuellement présentes. L'électrophorèse a permis de démontrer l'absence de Nd et Sm (ainsi que La — Ce et Pr) actifs. Le rayonnement de 121 keV devrait donc être attribué à un isotope du Prometheum.

Aucune variation de l'intensité de la raie, par rapport au spectre de freinage de 147Pm n'a pu être mise en évidence pendant plusieurs mois. Si le rayonnement de 121 keV n'appartient pas au schéma de désintégration de <sup>147</sup>Pm, considéré jusqu'ici comme émetteur β-pur, l'isotope responsable devrait avoir une période de l'ordre de, ou supérieure à une année.

## BIBLIOGRAPHIE

- LANGEVIN-JOLIOT (H.), C. R. Acad. Sc., 1955, 241, 1286. LEDERER (M.), Nature, 1955, 176, 462. LEDERER (M.), Analytica Chimica Acta, à paraître.

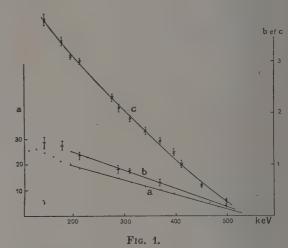
- [4] LEDERER (M.), C. R. Acad. Sc., 1953, 236, 200.

## QUELQUES RENSEIGNEMENTS · SUR LA TRANSFORMATION RADIOACTIVE $^{161}$ Tb(7 jours) $\rightarrow$ $^{161}$ Dy

Par René Ballini et Roland Barloutaud, Service de Physique Nucléaire, C. E. N., Saclay.

Rappel de résultats antérieurs. — La seule transition y autrefois signalée [1] dans cette transformation était une transition de 46 keV. Par la suite [2], des mesures de coıncidences β-γ représentées sur la figure 1 ont été effectuées, ainsi que des mesures de coincidences  $\gamma - \gamma \ll 45 \text{ keV} - 45 \text{ keV} \approx 45 \text{ keV} - 75 \text{ keV}$ . Nous avions alors proposé un schéma où une transition β de 550 keV, en parallèle avec une autre transition β suivie du γ de 46 keV, a pour état final <sup>161</sup>Dy excité à 75 keV. Le schéma impliquait une assez faible conversion interne des deux transitions γ, ainsi que la période la plus faible possible (E1, M1, E2 collectif) pour la transition de 46 keV.

Recherche d'électrons de conversion interne. -Pour contrôler des mesures assez grossières déjà effectuées avec le spectromètre à secteur utilisé pour les coïncidences, de nouvelles mesures ont été faites de 45 à 150 keV avec un spectromètre à solénoïde [3].



Diagrammes de Fermi tracés avec un spectromètre à secteur magnétique:

- a) Spectre & direct.
- b) Spectre β en coïncidence avec des photons de 75 keV (filtrés par 1 mm de cuivre).
- c) Spectre β en coïncidence avec des photons de 45 keV.

La part du mouvement propre était appréciable sauf dans 3 raies évidentes à 46, 52 et 92 keV : la première est due à 161Tb, la deuxième à 153Gd de période longue, la troisième est complexe et doit être attribuée en partie (quelques % du spectre β) à 161 Tb ou à une impureté dont la période serait de quelques jours. De plus, dans un spectre assez confus, nous avons noté qu'une raie peu intense, située vers 65 keV, décroît avec une période compatible avec 7 jours ; elle est interprétable comme raie y d'une transition de 73 à 74 keV.

Critique du dernier schéma proposé [2]. — 1) Les rendements de détection des photons dans les géométries utilisées ont été évalués assez grossièrement ce qui permet d'obtenir les renseignements suivants :

-les données représentées par les figures 1a et 1b donnent, sur la basé de ce schéma, une valeur 14 ± 3 pour le coefficient total de conversion interne de la transition de 74 keV : même pour une valeur élevée de ak /aL (transition M1), la faible intensité des raies de conversion L serait incompatible avec ce résultat.

 $-\alpha_{\mathbf{K}}$ , évalué à partir des figures 1b et 1c, n'excède pas quelques unités, ce qui rend encore plus nette cette incompatibilité.

Il faut donc admettre en proportion de 60 à 80 % l'existence des voies de transformation de 161 Tb qui ne passent pas par la transition de 74 keV.

2) Les électrons attribués à la conversion L et M de la transition de 46 à 48 keV ont une intensité voisine de 1/3 de celle de l'ensemble des β [4]: avec notre ancien schéma, il en résulterait une proportion importante de \( \beta \) de 500 keV, et le spectre c de la figure 1 devrait avoir une forme plus voisine de celle des spectres a et b.

Conclusion. - Le dernier schéma publié [2] est à rejeter, sur la base de nouvelles données qui ne permettent cependant pas d'établir un autre schéma, L'existence d'une transition γ de 73 à 74 keV est bien établie, celle de la transition de 46 (ou peut-être 48) keV déjà signalée [1] est probable, ainsi que celle d'une transition très convertie dont l'intensité n'excède pas 10 % de celle de l'ensemble des β et qui produit des électrons d'environ 90 keV. Ces trois transitions ne suffisent pas à rendre compte des faits expérimentaux : des transitions molles, fortement converties dans la couche K, ont pu, par exemple, nous échapper.

Une partie seulement (20 à 40 %) des  $\beta$  d'énergie 550  $\pm$  30 keV coıncide avec la transition de 74 keV. Cette transition ainsi qu'un spectre β ≤ 500 keV coïncident avec des photons d'environ 45 keV.

Manuscrit reçu le 14 avril 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] CORK (J. M.), LE BLANC (J. M.), NESTER (W. H.) et STUMPF (F. B.), Phys. Rev., 1952, 88, 685.
   [2] BARLOUTAUD (R.) et BALLINI (R.), C. R. Acad. Sc., Paris, 1955, 241, 389.
   [3] BRETONNEAU (P.) et MOREAU (J.), J. Physique Rad.,
- 1953, 14, 25.
- [4] MARTY (N.), Communication privée.

## CUVE A « CHAUFFAGE INTERNE » POUR TRAVAUX DE SPECTROSCOPIE SOUS HAUTES PRESSIONS ET TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

Par J. Robin, Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

et S. Robin. Institut des Hautes Études, Dakar.

L'étude en absorption de perturbations de raies spectrales de divers métaux par des gaz comprimés nécessite l'emploi d'une cuve en acier à fenêtres transparentes renfermant une vapeur du métal étudié et dans laquelle on comprime le gaz perturbateur. Pour obtenir une tension de vapeur suffisante on est parfois obligé de porter le métal étudié à une température assez élevée. Le plus simple est de chauffer l'ensemble de la cuve haute pression, mais par ce procédé il est difficile de dépasser 450 °C sous 1 500 atmosphères. Aussi, pour étudier certains métaux autres que les elcalins ou le mercure, par exemple le thallium, l'argent, le plomb etc... nous avons été amenés à réaliser un dispositif à « chauffage interne » [1].

Le métal est déposé dans une cuve cylindrique en quartz de 2 cm de longueur et 0,8 cm de diamètre, qui est munie d'une petite ouverture et dont les fenêtres sont planes et parallèles. Cette cuve est introduite au centre d'un four (fig. 2) situé lui-même dans une enveloppe métallique résistant à la pression. Cette dernière (fig. 1) est composée d'un corps en acier trempé et de deux embouts métalliques (1) maintenus par des

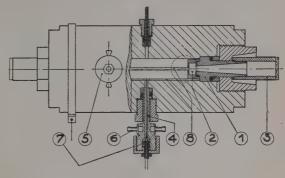


Fig. 1.

écrous. Sur la surface interne polie optiquement de chaque embout est posée une fenêtre de quartz (2) maintenue en place par une bague vissée. Deux tubes métalliques étanches (3) fermés par un disque de quartz collé au vernis glycérophtalique sont vidés afin de diminuer les effets optiques de la convection de l'air atmosphérique.

Le rapport entre les diamètres extérieur et intérieur a une valeur relativement élevée pour les pressions de 1 500 kg/cm² prévues dans cette cuve métallique à chauffage interne parce que celle-ci a une forme qui diminue sa résistance mécanique (six entrées de gaz ou de courant (4), (5) et gorges longitudinales (8) creusées dans la paroi intérieure pour le passage des fils isolés).

Les joints sont en plomb du type autoserreur. Les entrées de courant sont refroidies par une circulation d'eau (6) ; celles qui sont inutilisées sont remplacées par un bouchon autoserreur. L'étanchéité et l'isolement aux passages des fils sont assurés selon les cas par des cônes de te flon ou des disques plans percés en pyrex.

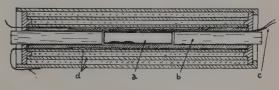
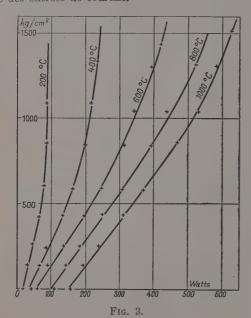


Fig. 2.

Le four cylindrique, figure 2, remplit tout l'espace libre à l'intérieur de l'enceinte d'acier. Il mesure extérieurement 4 cm de diamètre et 15 cm de longueur. Un fil résistant est bobiné sur un tube d'alumine cannelé. L'isolant qui l'entoure se compose de trois tubes d'alumine frittée concentriques (d), entre lesquels est tassée de la laine de quartz. Au centre du four se trouve la cuve en quartz (a) renfermant le métal étudié. Les deux bâtonnets cylindriques à extrémités planes, polies et perpendiculaires à l'axe, ont une longueur de 6,5 cm et sont en quartz « Ultrasil » Ils sont traversés longitudinalement par le faisceau de lumière en même temps que la cuve (a). Ces bâtonnets sont nécessaires pour que s'établisse un gradient stable de température entre le centre du four et les fenêtres des embouts et pour éviter la convection du gaz comprimé. La température est donnée par un couple thermoélectrique (c) pénétrant au centre du four. Une extrémité de la résistance de chauffage (e) est mise intérieurement à la masse de l'enceinte métallique et l'autre est reliée à une des entrées de courant.



Il nous a ainsi été possible d'atteindre facilement 1 400 °C au niveau de la cuve refermant le métal étudié et cela jusqu'à des pressions de 1 500 kg/cm², en atmosphère d'argon. Nous avons été limités en température par la détérioration, au centre du four, du quartz de la cuve et des barreaux qui assez vite perdent superficiellement leur transparence aux températures supérieures à 1 000 °C. Le remplacement de ces pièces en quartz par du corindon doit nous permettre d'opérer à des températures plus élevées.

Les isothermes de la figure 2, bien que dépendant du four utilisé, donnent un aperçu de l'augmentation rapide du courant de chauffage nécessaire lorsque la pression croît.

Quelques résultats obtenus avec cette cuve portent sur l'étude des perturbations des raies du thallium, de l'argent et du plomb par l'argon comprimé et l'observation de bandes « satellites » diffuses. Ils seront décrits séparément.

Manuscrit reçu le 26 avril 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

[1] Robin (J.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, mars 1953.

# APPAREILLAGE POUR ÉTUDES SPECTROGRAPHIQUES JUSQU'A 6 000 ATMOSPHÈRES

Par J. ROBIN et B. VODAR,

Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue, Seine-et-Oise.

Les travaux antérieurs [1], [2], [3], [4] effectués jusqu'à des pressions de 1 500 atm ont montré l'intérêt de l'étude des spectres des gaz comprimés. Pour préciser les actions dues aux forces répulsives, il était intéressant d'étendre les observations à des pressions plus élevées. C'est dans ce but que nous avons réalisé un dispositif permettant de comprimer des gaz jusqu'à 6 000 atm et d'en étudier les spectres d'absorption.

Plusieurs procédés de compression pouvaient être envisagés. A cause de la solubilité des graisses ou autres impuretés dans les gaz comprimés, il est difficile d'obtenir un gaz sous de fortes pressions et de pureté suffisante pour des recherches spectroscopiques, surtout dans l'ultraviolet. Pour cette raison nous avons préféré, bien qu'il soit plus difficile à mettre en œuvre, le procédé du « compresseur thermique » où le gaz garde sa pureté initiale. Dans notre cas la pression est produite par réchauffement, sous volume constant, d'un gaz préalablement condensé à l'état solide (¹).

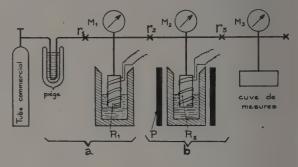


Fig. 1.

La figure 1 est un schéma de principe. Le gaz à comprimer provient d'un tube commercial. Après avoir traversé un piège refroidi (tube renfermant de la toile de bronze très fine et tassée) il vient de condenser dans les réservoirs  $R_1$  et  $R_2$  plongés dans l'azote liquide. Quand  $R_1$  et  $R_2$  sont pleins de gaz liquéfié on ferme le robinet  $r_1$  et on réchauffe le réservoir  $R_1$ . La pression s'élève dans  $R_1$ ,  $R_2$  et la cuve jusqu'à environ 1 600 atm. L'oxygene, l'argon, ou l'azote, sont alors solides dans  $R_2$ . On ferme  $r_2$  (2). En réchauffant  $R_2$  la pression monte jusqu'à 6 000 atm. Étant donné le volume assez important de la cuve et des canalisations (50 cm³ environ) par rapport à celui de  $R_2$  (105 cm³) il est indispensable de tirer profit de la grosse différence de volume entre les états solide et liquide du

(1) Un autre dispositif à pistons différentiels est actuellement en cours de montage ; ce dispositif est destiné en particulier à des recherches dans l'infrarouge.

(2) Les robinets pour les très hautes pressions sont d'un type spécial étudié voici quelques années par R. Epain et A. Chanconie.

gaz condensé. Par exemple, dans les conditions de notre appareillage, si  $R_2$  est plein de  $N_2$  liquide on ne peut atteindre plus de  $4\,500$  atm même en chauffant R2 jusqu'à plus de 300° C alors que si R2 est plein de solide on monte à 6 000 atm seulement en réchauffant R<sub>2</sub> jusqu'à 50 ou 100° C.

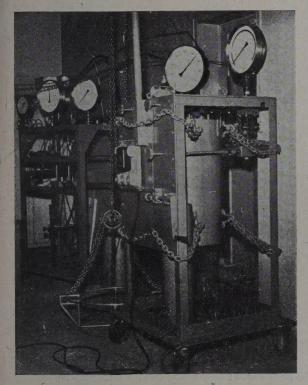


FIG. 2.

La figure 2 représente l'ensemble du dispositif de montée en pression. Pour opérer à des pressions inférieures à 1 700 atm. nous n'utilisons que le bâti de gauche qui correspond à la figure 1, a ; celui de droite sert à effectuer la surcompression des gaz de 1 500 à 6 000 atm. (fig. 1, b). La réserve R<sub>2</sub> est située dans le cylindre de protection que l'on aperçoit sur la figure 2 (les plaques de plexiglass protégeant contre les éclatements de manomètres et les plaques de blindage entourant les appareils ont été enlevées lors de la prise de cette photographie. La cuve de mesure est entourée d'un bac de chauffage et de refroidissement permettant d'opérer à diverses températures. Des flasques d'acier et un rideau de cordage servent de protection. Les gaz circulent dans des tubes en acier spécial de 1/16" de diamètre intérieur. Les raccordements de tubes, manomètres, têtes de réserves etc...

se font par brasure, joints écrasés plats ou toriques et cônes simples sur le bâti correspondant aux pressions inférieures à 1700 atm et par bicônes, joints tranchants et joints autoserreurs sur l'autre. La cuve de mesure et la réserve  $R_2$  sont en acier spécial forgé, traité, contrôlé aux ultrasons et ont été autofrettées à 9 000 atm. La cuve est construite sur le même principe que celle précédemment décrite (5) mais avec des joints un peu différents, sans décrochements et gorges intérieurs et sans orifices latéraux ; ici l'arrivée de gaz prend assise dans une frette centrale. Les fenêtres sont en corindon ou en quartz cristallisé taillé perpendiculairement à l'axe. Comme aux pressions moins élevées elles sont planes et en « contact optique » avec des embases métalliques planes et polies.

Les fenêtres de quartz résistent à des pressions de 5 000 atm; cependant si on laisse la cuve sous une telle pression pendant plusieurs jours il se produit parfois en baissant la pression des dislocations de formes circulaires de la fenêtre au bord de l'orifice qu'elle ferme de même que des amorces de ruptures dans la masse du

quartz suivant les axes secondaires.

La réserve R<sub>2</sub> est soumise simultanément à de fortes variatlons de température et de pression. Pour prévenir les ruptures possibles par suite de l'accroissement de la fragilité aux basses températures R2 est chemisée par une enveloppe d'acier inoxydable peu fragile même à - 150 °C. De plus, à l'extérieur du bac de chauffage et de refroidissement une seconde protection est constituée par le tube cylindrique en acier de 14 mm d'épaisseur, monté sur une suspension souple, visible sur la figure 2.

Certes ce dispositif est d'un fonctionnement onéreux puisqu'il nécessite environ 100 litres d'azote liquide pour le refroidissement de R1 et R2 mais il a l'avantage de conserver aux gaz comprimés au moins la même pureté qu'ils ont dans le tube commercial, chaque pièce du montage ayant été soigneusement nettoyée et étuvée. En outre cet appareillage qui a été réalisé entièrement au Laboratoire des Hautes Pressions, est très maniable et indépendant de tout compresseur à gaz ou à huile.

Jusqu'à maintenant ce dispositif a surtout été employé à des études spectroscopiques sur l'oxygène comprimé dont les résultats seront donnés séparément et sur les mélanges Hg-A et Hg-N<sup>2</sup>[6] et pour des essais d'étanchéité de divers types de joints aux gaz fortement comprimés.

Manuscrit reçu le 27 avril 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

Robin (S.), Thèse, Paris, 1951.

Robin (J.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1953. [3] BERGEON (R.), VODAR (B.), C. R. Acad. Sci., 1955,

240, 172.

[4] COULON (R.), ROBIN (J.) et VODAR (B.), C. R. Acad. Sci., 1955, 240, 956. ROBIN (J.), ROBIN (S.), J. Physique Rad., 1956, 17, 499. ROBIN (J.) et VODAR (B.), C. R. Acad. Sci., 1956, 242,

#### INFORMATION

#### SYMBOLES ET UNITÉS

Union internationale de Physique pure et appliquée, Commission S. U. N.

Remarque. — Ce rapport, composé par la Commission des Symboles, Unités et Nomenclature de l'U. I. P. P. A., a été approuvé par les assemblées générales de l'Union de Physique, tenues en 1948, 1951 et 1954.

Les recommandations concernant l'usage des symboles pour les unités, les grandeurs physiques et pour les constantes et opérations mathématiques, contenues dans ce rapport s'accordent en général avec des recommandations importantes internationales, c'est-à-dire :

(1) International Standardising Organisation (I. S. O.) —

Project ISO. TC 12.

(2) Conférence générale des Poids et Mesures (9° C. G.

1948; 10° C. G. 1954).
(3) Union internationale de Chimie pure et appliquée (1947, 1949, 1951).
(4) International electrotechnical commission (Int. Letter Symbols, Publ. 27, 1953).

#### I. PRINCIPES ET RECOMMANDATIONS GÉNÉRAUX.

1. Grandeurs physiques. — (1) Les symboles des grandeurs physiques seront imprimés en caractères italiques (cursives). Le symbole d'une grandeur physique (« physical quantity », Angl.; « physical magnitude », Am.; « physical sche Grösse » All.) est équivalent au produit de la valeur numérique (ou mesure), qui est un nombre pur, et d'une unité :

grandeur physique = valeur numérique × unité.

(2) On n'utilisera dans les équations physiques, ni abréviations, ni noms ou expressions abrégées. Dans le texte, les abréviations seront écrites en caractères romains ordinaires (p. ex. : fp au lieu de fonction de partition, f. e. m. au lieu de force électromotrice, etc.).

2. Unités. — (1) Les symboles des unités des grandeurs physiques seront imprimés en caractères romains (droits).

(2) Les symboles des unités ne seront pas suivis d'un

point.

(3) Les symboles des unités dérivées de noms propres seront imprimés en commençant par un caractère majuscule romain. Toutes les autres unités seront imprimées en caractères minuscules romains.

(4) Les symboles pour préfixes seront imprimés en caractères minuscules romains, excepté les préfixes : M = méga,

G = giga et T = téra.
(5) Les symboles des unités ne seront pas écrits au pluriel (p. ex., n'écrivez pas : 7 Ws, mais : 7 W).

3. Opérateurs mathématiques et signes. — (1) Les symboles des opérateurs mathématiques seront imprimés en caractères romains (droits) (p. ex. : sin kx, exp at, log A).

(2) Les symboles des opérateurs mathématiques ne seront

pas suivis d'un point.

(3) Les nombres seront imprimés en chiffres droits. La virgule ou le point sont utilisés seulement pour séparer les

nombres entiers des nombres décimaux.

- (4) Pour faciliter l'écriture, les grands nombres peuvent être partagés en tranches de trois chiffres mais ne doivent pas être séparés par des points ni par des virgules (p. ex. 2 573,421 736).
- 4. Éléments chimiques. (1) Les symboles des éléments chimiques seront imprimés en caractères romains (droits)

et ne sont pas suivis d'un point (p. ex. : Ca, C, H, D, He). (2) Les indices attachés aux symboles des éléments ont le sens suivants:

nombre de masse 14 nombre atomique 7 N 2 atomes /molécule.

L'indice en haut à droite est réservé pour indiquer l'état d'ionisation ou des états nucléaires excités (p. ex. : Ca2+ PO3-). S'il n'y a pas de raisons spéciales pour indiquer le nombre atomique, il peut être préférable de le supprimer.

(3) Une espèce d'atomes identiques dans leur nombre atomique et nombre de masse sera désignée par le mot nuclide. Le nom isotopes sera réservé pour des atomes ayant le même nombre atomique, tandis que des isobares sont des atomes ayant le même nombre de masse.

#### II. SYMBOLES DES GRANDEURS PHYSIQUES.

Remarque. — (1) Lorsque plusieurs symboles sont indiqués pour une même grandeur sans indication spéciale, ces symboles sont admissibles au même titre.

(2) En général on n'a pas accordé une attention spéciale

au nom de la grandeur.

#### 1. Espace, temps.

Longueur : l; largeur : b; hauteur : h; rayon : r; diamètre : d = 2r; parcours : L ou  $s = \int ds$ ; surface : A, S; volume: V, v; angle plan:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$ ; angle solide:  $\omega$ ,  $\Omega$ ; longueur d'onde:  $\lambda$ ; nombre d'ondes:  $\sigma$  ou  $\overline{\nu}$  (1) = 1/ $\lambda$ ; circulaire :  $k=2\pi/\lambda$  ; temps : t; période : T ; frèquence : v ou f (2) = 1/T ; pulsation :  $\omega=2\pi v$ ; vitesse :  $v=\mathrm{d}s/\mathrm{d}t$ ; vitesse angulaire :  $\omega = d\varphi/dt$ ; accélération : a = dv/dt; accélération angulaire :  $\alpha = d\omega/dt$ ; accélération de la pesanteur, g; accélération normale : gn; v/c: β.

(1) v est utilisé exclusivement en spectroscopie moléculaire.

(2) En physique: v.

#### 2. Mécanique.

Masse: m; masse volumique:  $\rho = m/V$ ; masse réduite:  $\mu$ ; quantité de mouvement : p ou p = mv; moment d'inertie: I ou  $J = \int r^2 dm$ ; force: F, F; poids: G, (W) (3); a merue: r ou  $J = r^r dm$ ; force: F, F; poids: G, (W) (\*); moment d'une force: M, M; pression: p; traction:  $\sigma$ ; tension de cisaillement:  $\tau$ ; constante de la gravitation  $[F(r) = Gm_1m_2/r^2]$ : G; module d'élasticité  $[\sigma = E\Delta t/t]$ : E; module de torsion  $[\tau = G \text{ tg } \gamma]$ : G; compressibilité:  $\varkappa = -(1/V)dV/dp$ ; module de compression:  $K = 1/\varkappa$ ; viscosité:  $\eta$ ; viscosité cinématique:  $\nu = \eta/\rho$ ; coefficient de frottement: f; tension superficielle:  $\gamma$ ,  $\sigma$ ; énergie: E, U; énergie potentielle: V,  $E_p$ ; énergie cinétique: T,  $E_k$ ; travail: W, A; puissance: P; rendement:  $\eta$ ; fonction de Hamilton: H; fonction de Lagrange: L: densité relative: d.  $\eta$ ; ionemon L; densité relative : d.

(3) Symbole préféré : G.

#### 3. Théorie cinétique des gaz.

Nombre de molécules : N; nombre de molécules par mole:  $N_0$ , N; nombre de molécules par volume: n; vecteur de la vitesse moléculaire et ses composantes:  $\mathbf{c}$ ,  $(c_x, c_y, c_z)$   $\mathbf{u}$ ,  $(u_x, u_y, u_z)$ ; vecteur de position moléculaire et ses composantes: r, (x, y, z); vecteur de quantité de mouvement moléculaire et ses composantes : p,  $(p_x, p_y, p_z)$ ; vitesse moyenne :  $c_0$ ,  $u_0$ , c, u; vitesse la plus probable : c,  $\hat{u}$ ; libre parcours moyen : l; fonction de distribution des vitesses  $[n = \int f du_x du_y du_z] : f(c)$ ; function de Boltzmann: H; coordonnée généralisée : q; quantité de mouvement généralisé : p; volume dans l'espace  $\gamma$ :  $\Omega$ ; température thermodynamique : T,  $(\Theta)$  (4); constante de Boltzmann : k; 1/kT dans les fonctions exponentielles :  $\beta$ ; constante de molaire des gaz : R; température caractéristique :  $\Theta$ ; constante de Debye :  $\Theta_{\rm D} = h v_{\rm D}/k$ ; constante d'Einstein :  $\Theta_{\rm E} = h v_{\rm E}/k$ ; constante de rotation :  $\Theta_{\rm r} = h^2 8 \pi^2 I k$ ; constante de vibration :  $\Theta_{\nabla} = h_{\nabla}/k$ .

(4) Symbole préféré: T.

#### 4. Thermodynamique.

Quantité de chaleur : Q; travail : W, A; température :  $t_i(\theta)$  (§); température thermodynamique : T,( $\Theta$ ) (§); entropie : S; énergie interne : U; énergie libre, fonction de Helmholtz : F = U - TS; enthalpie : H = U + pV; enthalpie libre, fonction de Gibbs : G = U + pV - TS; coefficient de dilatation linéaire : a; coefficient de dilatation cubique :  $\gamma$ ; conductibilité calorifique :  $\lambda$ ; chalcur [spécifique :  $\alpha$ ; capacité thermique [molaire ;  $\alpha$ ];  $\alpha$ ]; coefficient de Joule-Thomson :  $\alpha$ ; rapport des chalcurs expécifiques :  $\alpha$ chaleurs spécifiques : x, y.

Symbole préféré : t.

(5) Symbole préféré : T.

#### 5. Électricité.

Quantité d'électricité : Q; densité électrique ,  $\rho$ ; densité électrique superficielle :  $\sigma$ ; potentiel électrique : V; champ électrique : E, E; déplacement électrique : D, D; capacité : C; permittivité :  $\varepsilon = D/E$ ; permittivité du vide :  $\varepsilon_0$ ; permittivité relative  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ ; polarisation diélectrique [ $D = \varepsilon_0 E + P$ ] (?) : P, P; susceptibilité électrique : I; densité de courant électrique : I; densité de courant électrique : I; champ magnétique : I, I; induction magnétique : I, I; perméabilité du I; perméabilité du tique: M, M, induction magnetique: B, B, introduce tique:  $\Phi$ ; perméabilité:  $\mu = B/H$ ; perméabilité du vide:  $\mu_0$ ; perméabilité relative:  $\mu_r = \mu/\mu_0$ ; aimantation  $[B = \mu_0(H + M)]$  (?); M, M; susceptibilité magnétique:  $\chi_m$ ; moment électromagnétique:  $\mu$ ; polarisation tique:  $\chi_{\mathbf{m}}$ ; moment électromagnétique:  $\mu$ ; polarisation magnétique:  $\mu_0 M$  (\*); moment magnétique dipolaire: m, m résistance: R; réactance: X; impédance:  $Z = R + \mathbf{j}X$ ; conductance:  $G = R/Z^2$ ; susceptance,  $B = -X/Z^2 : B$ ; admittance:  $Y = 1/Z = G + \mathbf{j}B$ ; résistivité:  $\rho$ ; conductivité  $1/\rho$ :  $\gamma$ ,  $\sigma$ ; inductance propre: L; inductance mutuelle: M,  $L_{12}$ ; nombre de phases: m; angle de pertes:  $\delta$ ; nombre de tours: N; puissance: P; vecteur de Poynting: S, S; potentiel vecteur: Avecteur : A.

Écrite sous la forme rationalisée. Voir page 504. (8) Pas de symbole recommandé.

#### 6. Lumière.

Quantité de lumière : Q; flux de lumière :  $\Phi$ ; intensité lumineuse  $d\Phi/d\omega$  : I; éclairement  $d\Phi/dS$  : E; luminance  $dI/dS\cos\delta$  : L, B; émittance lumineuse  $d\Phi/dS$ : H; facteur d'absorption  $\Phi_{e}/\Phi_{0}$ :  $\alpha$ ; facteur de réflexion  $\Phi_{r}/\Phi_{0}$ :  $\rho$ ; facteur de transmission  $\Phi_{tr}/\Phi_{0}$ :  $\tau$ ; coefficient d'absorption : a; coefficient d'extinction :  $\kappa$ ; vitesse de la lumière dans le vide : c; indice de réfraction :  $n = c/c_n$ .

### 7. Physique atomique et nucléaire.

Nombre atomique: Z; nombre de masse: A; nombre de protons : P = Z; nombre de neutrons : N = A - Z; charge électrique de l'électron : -e; masse de l'électron :

m; masse du proton :  $M_{
m p}$ ; masse du neutron :  $M_{
m n}$ ; masse du méson :  $m_{\pi}$ ,  $m_{\mu}$  ; masse nucléaire : M ; masse atomique :  $M_a$ ; moment magnétique d'une particule :  $\mu$ ; moment magnétique du proton :  $\mu_{\rm p}$ ; moment magnétique du neutron :  $\mu_{\rm n}$ ; moment magnétique électronique :  $\mu_{\rm e}$ ; magnéton de Bohr :  $\mu_{\rm B}$ ,  $\beta$ ; nombre quantique principal : n,  $n_i$ ; nombre quantique du moment angulaire : L,  $l_i$ ; nombre quadripolaire: Q; constante de Rydberg: R.

## III. OPÉRATEURS ET SYMBOLES MATHÉMATIQUES.

## 1. Analyse.

Égal à : = ; égal environ à :  $\simeq$ ,  $\approx$  ; proportionnel à :  $\infty$ tend vers: →; asymptotiquement égal à ~; correspond à  $\cong$ ; plus ou moins:  $\pm$ ; somme de:  $\Sigma$ ; produit de:  $\Pi$ ; infini:  $\infty$ ; pi:  $\pi$ ; base des logarithmes naturels: e; factorielle n: n!; coefficient du binome, n!p!(n-p)!:

; variation de x:  $\delta x$ ; accroissement de x:  $\Delta x$ :

exponentielle de x: exp x, e $^x$ ; logarithme décimal de x: log x (9); logarithme naturel de x: ln x; partie réelle de z: Re z; partie imaginaire de z: Im z; module de z: |z|; conjuguée complexe de z:  $z^*$ ; conjuguée (complexe de la matrice A,  $(A^*)_{jk} = (A_{jk})^* : A^*$ ; conjuguée hermitienne de la matrice A,  $(A^{\dagger})_{jk} = A_{kj}^* : A^{\dagger}$ ; adjoint de la matrice A,  $A_{ik} = A_{ki} : A$ .

(9) En cas d'ambiguïté 10 log x ou log10 x.

#### 2. Vecteurs et tenseurs.

Pour éviter l'usage d'indices il est souvent recommandé d'indiquer les vecteurs et les tenseurs du second ordre par des caractères spéciaux.

Le choix suivant est recommandé:

(1) Les vecteurs seront imprimés en caractères gras, de préférence en caractères italiques.

(2) Les tenseurs du second ordre seront imprimés en carac-

tères Sanserif.

(3) Dans les manuscrits les vecteurs peuvent être indiqués par une flèche et les tenseurs par deux flèches surmontant la lettre.

Vecteur: A, a; valeur absolue: |A|, |a|; produit scalaire:  $A \wedge B$ ; produit vectoriel:  $A \wedge B$ ,  $A \times B$ ; scalare:  $A \cdot B$ ; produit vectorier:  $A \wedge B$ ,  $A \times B$ , opérateur nabla:  $\nabla$ ; gradient: grad  $\varphi$ ,  $\nabla \varphi$ ; divergence: div A; rotationnel: curl A, rot A; Laplacien:  $\Delta \varphi$ ,  $\nabla^2 \varphi$ ; produit dyadique: AB; tenseur: T; produit tensoriel:  $\Sigma_k S_{ik} T_{kl}$ :  $S \cdot T$ ; produit scalaire:  $\Sigma_k \Sigma_i S_{ik} T_{ki}$ :  $S \cdot T$ ; produit d'un vecteur et d'un tenseur  $\Sigma_k A_k T_{ki}$ ;  $\Sigma_i T_{ki} A_i$ ;  $A \cdot T; T \cdot A.$ 

#### IV. SYMBOLES DES UNITÉS.

#### 1. Symboles des préfixes.

Déci $(=10^{-1})$	d		$(=10^{-12})$	p
Centi (= $10^{-2}$ )	C	Kilo	$(=10^3)$	k
Milli $(=10^{-3})$	m	Méga	$(=10^6)$	M
Micro $(=10^{-6})$	LL.	Giga	$(=10^9)$	G
Nano (= 10-9)	n	Téra	$(=10^{12})$	T

#### 9 Unités CGS

Unites Co	UNITÉ	SYMBOLE
	ONITE	DIMBULE
l, b, h	centimètre	cm
t	seconde	S
m	gramme	g
f, v	hertz (= s <sup>-1</sup> )	Hz
F	dyne	dyn
E	erg	erg
p	barye (= $dyn/cm^2$ )	barye
T	poise (= $dyn s/cm^2$ )	P
	degré Kelvin	οK
t	degré Celsius	oC.
H	oersted	Oe
B	gauss	G
Φ	maxwell	Mx
$F_{M}$	gilbert	Gi
I	candela	cd
Φ	lumen (= cd.sr)	lm
L, B	stilb (= $cd/cm^2$ )	sb
E	$phot (= lm/cm^2)$	phot
ε	radian	rad
60	stéradian	sr

#### 3. Unités MKSA.

	UNITÉ	SYMBOI
$l, b, h$ $t$ $m$ $v, f, \omega$ $F$ $E$ $P$ $I$ $Q$ $V$ $C$ $R$ $L$ $\Phi$ $I$	mètre seconde kilogramme hertz newton joule watt ampère coulomb volt farad ohm henry weber candela lumen	M S kg Hz N J W A G V F Ω H Wb cd lm
L, B	$nit (= cd/m^2)$	nt
E, B	$\lim_{l \to \infty} (= \lim_{l \to \infty} m_l)$	lx

#### 4. Unités non-cohérentes.

	Unité	Symboli
l <sub>V</sub>	ansgtröm litre	Å
t	minute heure	min
p P	atmosphère kilowatt-heure	atm kWh
8	calorie kilocalorie	cal kcal
m p	tonne (= 1 000 kg) bar (= $10^5$ barye)	t

### Remarque sur la rationalisation.

- (1) En 1951 l'U. I. P. P. A. a adopté la résolution suivante :
- « L'Assemblée générale de l'Union de Physique considère que, dans le cas où les équations sont rationalisées, la rationalisation doit être obtenue par l'introduction de grandeurs nouvelles. »
- (2) Quand il y a une possibilité de confusion entre grandeurs rationnelles et non-rationnelles, il est recommandé d'ajouter l'adjectif « rationnel » ou « non-rationnel » et de munir le symbole de la grandeur d'un indice en bas à gauche n ou r respectivement. Par exemple:

champ magnétique non-rationnel 
$$= {}_{\rm n}H$$
 champ magnétique rationnel  $= {}_{\rm r}H$   ${}_{\rm r}D = {}_{\rm n}D/4\pi$  mais  ${}_{\rm n}E = {}_{\rm r}E = E$   ${}_{\rm r}H = {}_{\rm n}H/4\pi$  mais  ${}_{\rm n}B = {}_{\rm r}B = B$ .

(3) Afin de transformer une équation entre grandeurs rationnelles en une équation entre grandeurs non-rationnelles, le tableau donne les grandeurs rationnelles et les expressions équivalentes exprimées en grandeurs non-rationnelles:

RATIONNEL NON-RATIONNEL RATIONNEL NON-RATIONNEL

-	1000	-	-
0	0	I	I
ρ	P	J	J
e E D	E	$\boldsymbol{B}$	B
D	$D/4\pi$	H	$H/4\pi$
P	$\boldsymbol{P}$	M	M
ε	ε/4π	μ	4πμ
ε	$\epsilon_0/4\pi$	μο	4πμο
$\varepsilon_{\mathbf{r}}$	$\epsilon_{r}$	$\mu_{r}$	$\mu_{\mathbf{r}}$

#### (4) Exemple:

La composante horizontale de l'induction magnétique du champ magnétique terrestre en Europe est approximativement :

$$B = 0.2 \text{ G} = 0.2 \times 10^{-4} \text{ Wb/m}^2$$
.

Cette valeur ne dépend pas de la rationalisation. L'intensité du champ magnétique non-rationnel correspondant est

$$_{\rm n}H = 0.2 \; {\rm Oe} = 0.2 \times 10^3 \; {\rm A/m}$$

et l'intensité du champ magnétique rationnel correspondant est :

$$_{\rm r}H = (0.2/4\pi) \text{ Oe} = (0.2 \times 10^3/4\pi) \text{ A/m} = 15.9 \text{ A/m}.$$

Comme la valeur numérique de l'intensité du champ magnétique dépend de la rationalisation, il est recommandable d'utiliser, si possible, l'induction magnétique exprimée en gauss ou en weber par mètre carré.